

# Ester used as continuous oil phase in inverted bore flushing fluid - comprises ester of mono-alcohol and higher satd. aliphatic mono-carboxylic

**Patent Number : DE3842703**

*International patents classification : E21B-021/00 C09K-007/00 C09K-007/02 C09K-007/06 C01G-009/02 C07C-069/02 C07C-069/025 C10M-105/34*

## • Abstract :

DE3842703 A Esters of 2-12C (4-12C) mono-alcohols and 12-16C satd. aliphatic monocarboxylic acids, opt. in admixt. with not more than an equal amt. of other monocarboxylic acids, where the esters flow and can be pumped at 0-5 deg C are used as (most) of the continuous oil phase in invert bore flushing slurries suitable for environment-friendly off-shore discovery of petroleum or natural gas. The esters are used in an oil phase of a disperse aq. phase, together with emulsifiers, loading agents, fluid loss additives and opt. further usual additives. USE/ADVANTAGE - The compsns. are ecologically acceptable and stable, with good properties in use and better lubricant action. The compsns. are esp. used at sea, but can also be used on land, e.g. in geothermal boring, in boring for water, in geological boring, and in boring in mining. (8pp Dwg.No.0/0)

**EP-374672** B Use of selected esters which are flowable and pumpable within the temperature range of from 0 deg.C. to 5 deg.C. of monofunctional alcohols having from 2 to 12, and in particular from 4 to 12 carbon atoms and aliphatically saturated monocarboxylic acids having from 13 to 16 carbons atoms as the oil phase or at least as a predominant part of the oil phase, of invert drilling muds suitable for an environmentally acceptable exploitation of off-shore natural oil and/or natural gas deposits, which drilling fluids contain, in a continuous oil phase, a dispersed aqueous phase together with emulsifiers, weighting agents, fluid-loss additives, viscosity improvers and optionally other common additives. (Dwg.0/0)

**US5252554** A A mineral oil free and virtually alkali free invert emulsion drilling mud consists of (A) a continuous oil phase comprising at least one 2-12C monohydric alkanol 12-16C monoalkanoate, pref. obtd. from coconut oil, palm kernel oil or babassu oil (B) pref. 5-45 esp. 5-25 wt. % disperse water phases pref. contg. CaCl<sub>2</sub> or KCl, (C) an emulsifier, (D) a weighting agent, (E) a viscosifier, (F) a fluid loss additive and (G) upto 0.6 pref. 0.3-0.57 kg/100 ltr. mildly alkaline reserve component, referred to mud. (A) pref. has a Brookfield viscosity up to 50 mPas at 0-5 deg. C. The mud has a plastic viscosity 10-60 mPas and a yield pt 24-195 kg/100m<sup>2</sup> at 50 deg.C.

USE/ADVANTAGE - Esp. for offshore drilling. The mud is ecologically highly compatible. It has better lubricity than those known ones, esp. useful when drilling to a considerable depth. (Dwg.0/0)

## • Publication data :

Patent Family : DE3842703 A 19900621 DW1990-26 \* AP: 1988DE-3842703 19881219  
EP-374672 A 19900627 DW1990-26 AP: 1989EP-0122820 19891211 DSR: GR  
WO9006981 A 19900628 DW1990-29 DSNW: AU BR DK NO RO DSRW: AT BE CH DE  
ES FR GB IT LU NL SE SU  
PT--92598 A 19900629 DW1990-31  
AU9049549 A 19900710 DW1990-39  
ZA8909696 A 19900829 DW1990-40 AP: 1989ZA-0009696 19891218  
CA2006009 A 19900723 DW1991-35  
EP-448646 A 19911002 DW1991-40 AP: 1990EP-0901766 19891211 DSR: DE ES FR GB  
NO9102338 A 19910617 DW1991-42  
DK9101176 A 19910813 DW1991-45  
BR8907836 A 19911022 DW1991-47  
JP04046985 A 19920217 DW1992-13 11p AP: 1990JP-0155015 19900612  
NO9203657 A 19910617 DW1993-04 C09K-007/06 AP: 1989WO-EP01513 19891211;  
1991NO-0002338 19891211; 1992NO-0003657 19920921  
NO-171601 B 19921228 DW1993-06 C09K-007/06 FD: Previous Publ. NO9102338 AP:  
1989WO-EP01513 19891211; 1991NO-0002338 19910617  
EP-374672 B1 19930310 DW1993-10 C09K-007/06 Ger 15p AP: 1989EP-0122820 19891211  
DSR: AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE  
AU-634207 B 19930218 DW1993-14 C09K-007/06 FD: Previous Publ. AU9049549; Based on  
WO9006981 AP: 1990AU-0049549 19891211  
NO-172130 B 19930301 DW1993-14 C09K-007/06 FD: Previous Publ. NO9203657 AP:  
1989WO-EP01513 19891211; 1991NO-0002338 19891211; 1992NO-0003657 19920921  
DE58903735 G 19930415 DW1993-16 C09K-007/06 FD: Based on EP-374672 AP: 1989DE-  
5003735 19891211; 1989EP-0122820 19891211  
US5252554 A 19931012 DW1993-42 C09K-007/02 9p AP: 1989US-0452988 19891219;  
1992US-0825431 19920121  
ES2041956 T3 19931201 DW1994-01 C09K-007/06 FD: Based on EP-374672 AP: 1989EP-  
0122820 19891211  
IE--63862 B 19950614 DW1995-31 C09K-007/06 AP: 1989IE-0004057 19891218  
DK-170979 B 19960409 DW1996-20 C09K-007/06 FD: Previous Publ. DK9101176 AP:  
1989WO-EP01513 19891211; 1991DK-0001176 19910618  
RU2044026 C1 19950920 DW1996-22 C09K-007/06 5p AP: 1989WO-EP01513 19891211;  
1991SU-4895879 19910617  
RO-111580 B1 19961129 DW1997-25 C09K-007/06 FD: Based on WO9006981 AP: 1989RO-  
0147838 19891211; 1989WO-EP01513 19891211  
JP2896200 B2 19990531 DW1999-27 C09K-007/00 9p # FD: Previous Publ. JP4046985 AP:  
1990JP-0155015 19900612  
CA2006009 C 20010703 DW2001-40 C09K-007/06 Eng AP: 1989CA-2006009 19891219  
Priority n° : 1988DE-3842703 19881219; 1990JP-0155015 19900612

Covered countries : 26

Publications count : 26

Cited patents : US4631136; US3554588; US3841771; US3964152; US3997274; US4022536;  
US4096957; US4195852; US4251182; US4398862; US4400898; US4772150; EP---9746

## • Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (BARO-) BAROID  
DRILLING FLUIDS INC  
(HENK ) HENKEL KGAA  
(BARO-) BAROID LTD  
(NATL ) NL PETROLEUM SERV CUKI  
(HENK ) HENKEL KG  
Inventor(s) : BRAUN J; GRIMES JD;  
HEROLD C; MULLER H; SMITH SPT;  
VON TAPAVICZA S; GRIMES DJ;  
MUELLER H; BRAUM J; BRAUN JM;  
HEROLD CP; SMITH SP

THIS PAGE BLANK (USPTO)

• Accession codes :

Accession N° : 1990-  
194333 [26]  
Sec. Acc. n° CPI : C1990-  
084046

• Derwent codes :

Manual code : E10-G02H H01-B06B  
Derwent Classification : E17 H01  
Compound Numbers : 9026-A4701-U

• Update codes :

Basic update code : 1990-26  
Equiv. update code : 1990-26; 1990-29; 1990-31; 1990-39; 1990-40;  
1991-35; 1991-40; 1991-42; 1991-45; 1991-47; 1992-13; 1993-04;  
1993-06; 1993-10; 1993-14; 1993-16; 1993-42; 1994-01; 1995-31;  
1996-20; 1996-22; 1997-25; 1999-27; 2001-40

Others :

Image Copyright *Thomson Derwent*

API Access. Nbr *API 37F1009*

UE4 *2001-07*

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer : 0 374 672 B1

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
10.03.93 Patentblatt 93/10

51 Int. Cl.<sup>6</sup> : C09K 7/06

21 Anmeldenummer : 89122820.7

22 Anmeldetag : 11.12.89

54 Verwendung ausgewählter Esteröle in Bohrspülungen insbesondere zur off-shore-Erschliessung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen (II).

Verbunden mit 90901766.7/0448646  
(europäische  
Anmeldenummer/Veröffentlichungsnummer)  
durch Entscheidung vom 21.01.92.

30 Priorität : 19.12.88 DE 3842703

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
27.06.90 Patentblatt 90/26

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung :  
10.03.93 Patentblatt 93/10

84 Benannte Vertragsstaaten :  
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

56 Entgegenhaltungen :  
US-A- 4 631 136

73 Patentinhaber : Henkel  
Kommanditgesellschaft auf Aktien  
Henkelstrasse 67  
W-4000 Düsseldorf 13 (DE)  
Patentinhaber : Barold Drilling Fluids, Inc.  
3000 North Sam Houston Parkway East  
Houston, Texas (US)

72 Erfinder : Müller, Heinz  
Goldregenweg 4  
W-4019 Monheim (DE)  
Erfinder : Herold, Claus-Peter, Dr.  
Ostpreussenstrasse 26  
W-4020 Mettmann (DE)  
Erfinder : von Tapavicza, Stephan, Dr.  
Thomas-Mann-Strasse 12  
W-4006 Erkrath 2 (DE)  
Erfinder : Grimes, Douglas John  
12 Ledborough Lane  
Beaconsfield HP9 2PZ (GB)  
Erfinder : Braun, Jean-Marc  
Bernstorffstrasse 34 E  
W-3100 Celle (DE)  
Erfinder : Smith, Stuart P.T.  
Creag Ghlaif Drumoak  
Banchory Kincardineshire (GB)

74 Vertreter : von Kreisler, Alek, Dipl.-Chem. et al  
Patentanwälte Von Kreisler-Selting-Werner,  
Delchmannhaus am Hauptbahnhof  
W-5000 Köln 1 (DE)

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 374 672 B1

## Beschreibung

Verwendung ausgewählter Esteröle in Bohrspülungen insbesondere zur off-shore-Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen (II)

5

Die Erfindung beschreibt neue Bohrspülflüssigkeiten auf Basis von Esterölen und darauf aufgebaute Invert-Bohrspülschlämme, die sich durch hohe ökologische Verträglichkeit bei gleichzeitig guten Stand- und Gebrauchseigenschaften auszeichnen. Ein wichtiges Einsatzgebiet für die neuen Bohrspülsysteme sind off-shore-Bohrungen zur Erschließung von Erdöl- und/oder Erdgasvorkommen, wobei es hier die Erfindung insbesondere darauf abstellt, technisch brauchbare Bohrspülungen mit hoher ökologischer Verträglichkeit zur Verfügung zu stellen. Der Einsatz der neuen Bohrspülsysteme hat besondere Bedeutung im marinen Bereich, ist aber nicht darauf eingeschränkt. Die neuen Spülsysteme können ganz allgemeine Verwendung auch bei landgestützten Bohrungen finden, beispielsweise beim Geothermiebohren, beim Wasserbohren, bei der Durchführung geowissenschaftlicher Bohrungen und bei Bohrungen im Bergbaubereich. Grundsätzlich gilt auch hier, daß durch die erfindungsgemäß ausgewählten Bohrspülflüssigkeiten auf Esterbasis der ökotoxische Problembereich substantiell vereinfacht wird.

Flüssige Spülsysteme zur Niederbringung von Gesteinsbohrungen unter Aufbringen des abgelösten Bohrkleins sind bekanntlich beschränkt eingedickte fließfähige Systeme auf Wasserbasis oder auf Ölbasis. Diese zuletzt genannten Systeme auf Ölbasis finden in der Praxis zunehmende Bedeutung und hier insbesondere im Bereich der off-shore-Bohrungen oder beim Durchtaufen wasserempfindlicher Schichten.

Bohrspülungen auf Ölbasis werden im allgemeinen als sogenannte Invert-Emulsionsschlämme eingesetzt, die aus einem Dreiphasensystem bestehen: Öl, Wasser und feinteilige Feststoffe. Es handelt sich dabei um Zubereitungen vom Typ der W/O-Emulsionen, d. h. die wäßrige Phase ist heterogen fein-dispers in der geschlossenen Ölphase verteilt. Zur Stabilisierung des Gesamtsystems und zur Einstellung der gewünschten Gebrauchseigenschaften ist eine Mehrzahl von Zusatzstoffen vorgesehen, insbesondere Emulgatoren bzw. Emulgatorsysteme, Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Alkalireserven, Viskositätsregler und dergleichen. Zu Einzelheiten wird beispielsweise verwiesen auf die Veröffentlichung P. A. Boyd et al. "New Base Oil Used in Low-Toxicity Oil Muds" Journal of Petroleum Technology, 1985, 137 bis 142 sowie R. B. Bennett "New Drilling Fluid Technology - Mineral Oil Mud" Journal of Petroleum Technology, 1984, 975 bis 981 sowie die darin zitierte Literatur.

Öl-basierte Bohrspülungen waren zunächst aufgebaut auf Dieselölfractionen mit einem Gehalt an Aromaten. Zur Entgiftung und Verminderung der damit geschaffenen ökologischen Problematik ist dann vorgeschlagen worden, weitgehend aromatenfreie Kohlenwasserstofffractionen - heute auch als "nonpolluting oils" bezeichnet - als geschlossene Ölphase einzusetzen, siehe hierzu die zuvor zitierte Literatur. Wenn auf diese Weise auch durch den Ausschluß der aromatischen Verbindungen gewisse Fortschritte erreicht worden sind, so erscheint eine weitere Minderung der Umweltproblematik - ausgelöst durch Bohrspülflüssigkeiten der hier betroffenen Art - dringend erforderlich. Gültigkeit hat das insbesondere beim Niederbringen von off-shore-Bohrungen zur Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen, weil das marine Ökosystem besonders empfindlich auf das Einbringen von toxischen und schwer abbaubaren Substanzen reagiert.

Die einschlägige Technologie hat seit einiger Zeit die Bedeutung von Ölphasen auf Esterbasis zur Lösung dieser Problematik erkannt. So beschreiben die US-Patentschriften 4,374,737 und 4,481,121 öl-basierte Bohrspülflüssigkeiten, in denen nonpolluting oils Verwendung finden sollen. Als nonpolluting oils werden nebeneinander und gleichwertig aromatenfreie Mineralölfractionen und Pflanzenöle von der Art Erdnußöl, Sojabohnenöl, Leinsamenöl, Maisöl, Reisöl oder auch Öle tierischen Ursprungs wie Walöl genannt. Durchweg handelt es sich bei den hier genannten Esterölen pflanzlichen und tierischen Ursprungs um Triglyceride natürlicher Fettsäuren, die bekanntlich eine hohe Umweltverträglichkeit besitzen und gegenüber Kohlenwasserstofffractionen auch wenn diese aromatenfrei sind - aus ökologischen Überlegungen deutliche Überlegenheit besitzen.

Interessanterweise schildert dann aber kein Beispiel der genannten US-Patentschriften die Verwendung solcher natürlicher Esteröle in Invert-Bohrspülungen der hier betroffenen Art. Durchweg werden Mineralölfractionen als geschlossene Ölphase eingesetzt.

Die der Erfindung zugrunde liegenden Untersuchungen haben gezeigt, daß der im Stand der Technik erwogene Einsatz von leicht abbaubaren Ölen pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs aus praktischen Gründen nicht in Betracht kommen kann. Die rheologischen Eigenschaften solcher Ölphasen sind für den breiten in der Praxis geforderten Temperaturbereich von 0 bis 5 °C einerseits bis zu 250 °C und darüber andererseits nicht in den Griff zu bekommen.

Die Lehre der US-PS 4,481,121 erwähnt in ihrem allgemeinen Beschreibungsteil als brauchbare Ölphase neben den Triglyceriden auch ein Handelsprodukt "Arizona 208" der Fa. Arizona Chemical Company, Wayne, N.J., bei dem es sich um einen gereinigten Isooctyl-Monoalkohol-Ester hochreiner Tallölfettsäuren handelt. Ein

hier erstmalig genannter Ester aus einem monofunktionellen Alkohol und monofunktionellen Carbonsäuren wird als gleichwertig mit Triglyceriden natürlichen Ursprungs und/oder aromatenfreien Kohlenwasserstofffraktionen dargestellt.

Irgendwelche nacharbeitbaren Beispiele zum Einsatz eines solchen Esters aus monofunktionellen Komponenten finden sich in der genannten US-Patentschrift nicht.

Die Lehre der nachfolgend geschilderten Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß es tatsächlich möglich ist, ölbasische Invert-Spülungen der hier betroffenen Art auf Basis von Esterölen hoher Umweltverträglichkeit herzustellen, die in ihrem Lagerund Einsatzverhalten den besten bisher bekannten ölbasierten Invert-Spülsystemen entsprechen, gleichwohl aber den zusätzlichen Vorteil der erhöhten Umweltverträglichkeit besitzen. Zwei wesentliche Erkenntnisse beherrschen dabei die erfindungsgemäße Lehre:

Für den Aufbau von mineralölfreien ölbasischen Invert-Spülungen sind die in Form natürlicher Öle anfallenden Triglyceride nicht geeignet, brauchbar sind jedoch die sich aus diesen Ölen bzw. Fetten ableitenden Ester der monofunktionellen Carbonsäuren mit monofunktionellen Alkoholen. Die zweite wesentliche Erkenntnis ist, daß sich Esteröle der hier betroffenen Art im Einsatz tatsächlich nicht gleich verhalten wie die bisher verwendeten Mineralölfractionen auf reiner Kohlenwasserstoffbasis. Die hier betroffenen Esteröle aus monofunktionellen Komponenten unterliegen im praktischen Einsatz einer partiellen Hydrolyse. Hierdurch werden freie Fettsäuren gebildet. Diese wiederum reagieren mit den in Bohrspülsystemen der hier betroffenen Art stets vorliegenden alkalischen Bestandteilen - z. B. mit der zum Korrosionsschutz eingesetzten Alkalireserve - zu den entsprechenden Salzen. Salze aus stark hydrophilen Basen und den in Fetten bzw. Ölen natürlichen Ursprungs überwiegend anzutreffenden Säuren einer Kettenlänge bis etwa  $C_{24}$  - und hier insbesondere die längererkettigen Säuren von etwa  $C_{18}$  bis  $C_{22}$  - sind aber bekanntlich Verbindungen mit vergleichsweise hohen HLB-Werten, die insbesondere zur Einstellung und Stabilisierung von O/W-Emulsionen führen. Die Wasch- und Reinigungstechnik macht hiervon bekanntlich in größtem Umfange Gebrauch. Die Bildung unerwünscht großer Mengen solcher O/W-Emulgatorsysteme muß aber mit den im Sinne der erfindungsgemäßen Zielsetzung geforderten W/O-Emulsionen interferieren und damit zu Störungen führen. Die im nachfolgenden geschilderte Lehre der Erfindung beschreibt, wie trotz dieser systemimmanenten Schwierigkeiten in der Praxis verwertbare Invert-Bohrspülungen auf Basis von Esterölen Verwendung finden können.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform die Verwendung ausgewählter im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C fließ- und pumpfähiger Ester aus monofunktionellen Alkoholen mit 2 bis 12, insbesondere 4 bis 12 C-Atomen und aliphatisch gesättigten Monocarbonsäuren mit 12 bis 16 C-Atomen als Ölphase oder wenigstens überwiegender Anteil der Ölphase von Invert-Bohrspülschlämmen, die in einer geschlossenen Ölphase eine disperse wäßrige Phase zusammen mit Emulgatoren, Beschwerungsmitteln, fluid-loss-Additiven, Viskositätsbildnern und gewünschtenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung mineralölfreie Invert-Bohrspülungen, die für die off-shore-Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase auf Basis von Esterölen eine disperse wäßrige Phase zusammen mit Emulgatoren, Verdickern, Beschwerungsmitteln, fluid-loss-Additiven und gewünschtenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen enthalten, wobei das Kennzeichen der Erfindung darin liegt, daß die Ölphase zum wenigstens überwiegenden Anteil aus Estern monofunktioneller Alkohole mit 2 bis 12 C-Atomen und aliphatisch gesättigten Monocarbonsäuren mit 12 bis 16 C-Atomen gebildet ist. Gemäß einem bevorzugten Element der Erfindung weisen diese Esteröle der geschlossenen Ölphase im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität nicht oberhalb 50 mPas auf.

In diesen beiden hier geschilderten Ausführungsformen der Erfindung werden in einer besonders bevorzugten Ausführungsform Esteröle verwendet, die zum wenigstens überwiegenden Anteil, d. h. also zu wenigstens etwa 50 bis 51 % auf aliphatische  $C_{12-14}$ -Monocarbonsäuren zurückgehen, wobei solche Esteröle besonders geeignet sein können, die zu wenigstens etwa 60 Gew. -% - bezogen auf das jeweils vorliegende Carbonsäuregemisch - Ester solcher aliphatischer  $C_{12-14}$ -Monocarbonsäuren sind.

In einer wichtigen Ausführungsform liegen im Esteröl ausschließlich gesättigte aliphatische Monocarbonsäuren des genannten breiteren Bereichs von  $C_{12-18}$ , insbesondere aber des Bereichs  $C_{12-14}$  vor. Die Erfindung ist darauf jedoch nicht eingeschränkt. Die Mitverwendung von Estern anderer Carbonsäuren in höchstens etwa gleicher Menge und bevorzugt in untergeordneten Mengen kann vorteilhaft sein. In Betracht kommen hier insbesondere kürzerkettige aliphatische Monocarbonsäuren bzw. ihre Ester und/oder Ester längererkettiger Carbonsäuren. In diesem zuletzt genannten Fall der Mitverwendung von Estern längererkettiger Carbonsäuren ist dann allerdings die wenigstens anteilsweise Verwendung entsprechender ein- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigter längererkettiger Carbonsäurederivate bevorzugt. In Betracht kommen in dieser Ausführungsform als Mischungskomponenten vor allem ein- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigte Monocarbonsäureester

des Bereichs C<sub>16-24</sub>, insbesondere C<sub>18-22</sub>.

Gemäß einem weiteren wichtigen und im nachfolgenden ausführlicher diskutierten bevorzugten Element der Erfindung wird beim Einsatz der hier definierten Esteröle auf die Mitverwendung wesentlicher Mengen an starken hydrophilen Basen wie Alkalihydroxid und/oder Diethanolamin in der fertigen Invert-Bohrspülung verzichtet.

Invert-Bohrspülungen mit einer geschlossenen Ölphase des Standes der Technik enthalten bekanntlich stets eine Alkalireserve, insbesondere zum Schutz gegen Einbrüche von CO<sub>2</sub> und/oder H<sub>2</sub>S in die Bohrspülung und damit zum Schutz vor Korrosion an den Metallteilen des Bohrgestänges. Eine brauchbare Alkalireserve ist im Rahmen des erfindungsgemäßen Handelns der Zusatz von Kalk (Calciumhydroxid bzw. lime) oder die Mitverwendung von schwächerbasischen Metalloxiden, beispielsweise von der Art des Zinkoxids und/oder anderer Zinkverbindungen. Einzelheiten zu diesen Elementen der erfindungsgemäßen Lehre werden im nachfolgenden noch ausführlicher dargestellt. Zunächst wird auf die erfindungsgemäß ausgewählten Esteröle eingegangen, die bestimmungsgemäß ausschließlich oder wenigstens überwiegend die geschlossene Ölphase der Invert-Bohrschlämme bilden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Esteröle aus monofunktionellen Alkoholen und ausgewählten Monocarbonsäuren können sich von unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffketten ableiten. Den Estern entsprechender geradkettiger Säuren kommt besondere Bedeutung zu. Gesättigte Monocarbonsäuren des Bereichs von C<sub>12-16</sub> und insbesondere des Bereichs von C<sub>12-14</sub> können mit monofunktionellen Alkoholen der erfindungsgemäß definierten Kohlenstoffzahl Esteröle bilden, die hinreichende rheologische Eigenschaften selbst herunter bis zu Temperaturen im Bereich von 0 bis 5 °C zeigen und in diesem Temperaturbereich insbesondere fließ- und pumpfähig sind. Bevorzugte Ester für die Ölphase von Bohrschlämmen sind im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns gesättigte Komponenten, die im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität im Bereich nicht oberhalb 50 mPas und vorzugsweise nicht oberhalb 40 mPas besitzen. Durch Auswahl geeigneter Komponenten bei der Esterbildung ist es möglich, die Viskosität im genannten Temperaturbereich von 0 bis 5 °C auf Werte von höchstens etwa 30 mPas - beispielsweise im Bereich von etwa 10 bis 20 mPas - einzustellen. Es ist einleuchtend, daß sich hier wichtige Vorteile für das Arbeiten im marinen Bereich ergeben, in dem sehr niedrige Temperaturen des Umgebungswassers vorgegeben sein können.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Esteröle auf Basis ausgewählter individueller Komponenten oder auf Basis von Estergemischen besitzen in der bevorzugten Ausführungsform Erstarrungswerte (Fließpunkt und Stockpunkt) unterhalb - 10 °C und insbesondere unterhalb - 15 °C. Trotz dieser hohen Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen ist durch die erfindungsgemäß vorgeschriebene Molekülgröße des Esteröls sichergestellt, daß dessen Flammpunkte hinreichend hohe Werte haben. Sie liegen bei mindestens 80 °C, überschreiten jedoch im allgemeinen die Temperaturgrenze von etwa 100 °C. Bevorzugt werden Esteröle, die Flammpunkte oberhalb 150 °C bis 160 °C besitzen, wobei Esteröle der geschilderten Art hergestellt werden können, deren Flammpunkte bei 185 °C oder höher liegen.

In einer weiteren wichtigen Ausführungsform gehen die Esteröle des erfindungsgemäß geforderten Bereichs für die gesättigten Monocarbonsäuren C<sub>12-16</sub> auf Materialien überwiegend pflanzlichen Ursprungs zurück. Carbonsäuren bzw. Carbonsäuregemische mit einem überwiegenden Gehalt gesättigter Monocarbonsäuren des angegebenen Bereichs können beispielsweise aus nachwachsenden Triglyceriden wie Kokosöl, Palmkernöl und/oder Babassuöl gewonnen werden. Fettsäuregemische dieses Ursprungs enthalten in der Regel eine beschränkte Menge an niederen Fettsäuren (C<sub>8-10</sub>), die im allgemeinen bei maximal etwa 15 % liegt. Weitaus überwiegend ist ihr Gehalt an C<sub>12/14</sub>-Säuren, der in der Regel mindestens 50 %, üblicherweise 60 % oder mehr des Carbonsäuregemisches ausmacht. Der verbleibende untergeordnete Rest entfällt auf höhere Fettsäuren, wobei in diesem Bereich ungesättigten Komponenten eine beträchtliche Rolle zukommt. Carbonsäuregemische dieser Art führen also schon aufgrund ihrer von der Natur vorgegebenen Struktur leicht zu Materialien mit befriedigenden rheologischen Eigenschaften.

Als Mischungskomponenten ebenfalls natürlichen Ursprungs kommen in einer Ausführungsform der Erfindung insbesondere monofunktionelle Esteröle in Betracht, wie sie in der parallelen EP-A1-0 374 671 beschrieben sind. Im Sinne der hier betroffenen erfindungsgemäßen Lehre werden diese Mischungskomponenten dann allerdings bevorzugt in untergeordneten Mengen (maximal etwa 49 % bezogen auf das Esterölgemisch) eingesetzt. Zur Vervollständigung der Erfindungsbeschreibung wird diese Klasse der möglichen Mischungskomponenten kurz geschildert. Weiterführende Einzelheiten sind der genannten Parallelanmeldung zu entnehmen.

Bei diesen möglichen Mischungskomponenten handelt es sich um Ester monofunktioneller Alkohole mit 2 bis 12 C-Atomen und olefinisch 1 - und/oder mehrfach ungesättigten Monocarbonsäuren mit 16 bis 24 C-Atomen. Auch hier können sich die Carbonsäuren von unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffketten



ableiten, wobei wiederum den geradkettigen Säuren besondere Bedeutung zukommt. Ester der hier betroffenen höheren Kettenlängen sind bis herunter zu Temperaturen im Bereich von 0 bis 5 °C fließ- und pumpfähig, wenn ein hinreichender Grad von olefinisch ungesättigten Esterbestandteilen sichergestellt ist. In der bevorzugten Ausführungsform werden dementsprechend Ester dieser Art als Mischungskomponente mitverwendet, die sich zu mehr als 70 Gew.-% und vorzugsweise zu mehr als 80 Gew.-% von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren des Bereichs von C<sub>16-24</sub> ableiten. Wichtige natürliche Ausgangsmaterialien liefern Carbonsäuregemische, die zu wenigstens 90 Gew.-% olefinisch ungesättigte Carbonsäuren des hier genannten C-Bereichs enthalten. Die ungesättigten Carbonsäuren können dabei einfach und/oder mehrfach olefinisch ungesättigt sein. Beim Einsatz von Carbonsäuren bzw. Carbonsäuregemischen natürlichen Ursprungs spielt neben einer einfachen ethylenischen Doppelbindung im Molekül insbesondere die zweifache und im untergeordneten Maße auch noch eine dreifache ethylenische Doppelbindung je Carbonsäuremolekül eine gewisse Rolle.

Diese als Mischungskomponente eingesetzten Ester ungesättigter Monocarbonsäuren höherer C-Kettenzahl besitzen bevorzugt aus sich heraus Erstarrungswerte (Fließpunkt und Stockpunkt) unterhalb - 10 °C und insbesondere unterhalb - 15 °C. Aufgrund ihrer Molekülgröße liegen die Flammpunkte auch dieser Mischungskomponenten im gewünschten Bereich, d. h. mindestens oberhalb 80 °C, bevorzugt oberhalb 100 °C und insbesondere oberhalb 160 °C. Mischkomponenten dieser Art sollen in der bevorzugten Ausführungsform im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C Brookfield(RVT)-Viskositäten nicht über 55 mPas und vorzugsweise Werte von höchstens 45 mPas aufweisen.

Im Rahmen dieser hoch ungesättigten Mischungskomponenten kommt zwei Unterklassen besondere Bedeutung zu.

Die erste dieser Unterklassen geht von ungesättigten C<sub>16-24</sub>-Monocarbonsäuren aus, die zu nicht mehr als etwa 35 Gew.-% 2- und gegebenenfalls mehrfach olefinisch ungesättigt sind. Hier ist also der Gehalt an mehrfach ungesättigten Carbonsäureresten im Esteröl vergleichsweise beschränkt. Bevorzugt ist im Rahmen dieser Unterklasse dann allerdings, daß die Carbonsäurereste zu wenigstens etwa 60 Gew.-% einfach olefinisch ungesättigt sind.

In Abweichung von dieser ersten Unterklasse leitet sich die zweite für die Praxis bedeutende Unterklasse der hier als Mischungskomponente diskutierten Esteröle von solchen C<sub>16-24</sub>-Monocarbonsäuregemischen ab, die zu mehr als 45 Gew.-% und dabei vorzugsweise zu mehr als 55 Gew.-% von 2- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigten Säuren des genannten C-Zahlbereiches herleitbar sind.

Die wichtigsten ethylenisch einfach ungesättigten Carbonsäuren des hier betroffenen Bereichs sind die Hexadecensäure (Palmitoleinsäure, C<sub>18</sub>), die Ölsäure (C<sub>18</sub>), die ihr verwandte Rizinolsäure (C<sub>18</sub>) und die Erucasäure (C<sub>22</sub>). Die wichtigste zweifach ungesättigte Carbonsäure des hier betroffenen Bereichs ist die Linolsäure (C<sub>18</sub>) und die wichtigste dreifach ethylenisch ungesättigte Carbonsäure die Linolensäure (C<sub>18</sub>).

Als Mischungskomponente können ausgewählte Individuen des Ester-Typs ungesättigte Monocarbonsäure/Monoalkohol eingesetzt werden. Ein Beispiel hierfür sind etwa die Ester der Ölsäure, etwa von der Art des Ölsäureisobutylesters. Für die Rheologie des Systems und/oder aus Gründen der Zugänglichkeit ist es häufig wünschenswert, Säuregemische einzusetzen.

Pflanzenöle natürlichen Ursprungs, die bei ihrer Verseifung bzw. Umesterung Gemische von Carbonsäuren bzw. Carbonsäureester der zuvor angegebenen ersten Unterklasse liefern, sind beispielsweise Palmöl, Erdnußöl, Rizinusöl und insbesondere Rüböl. In Betracht kommen dabei sowohl Rübölsorten mit hohem Gehalt an Erucasäure als auch die moderneren Rübölszüchtungen mit verringertem Gehalt an Erucasäure und dafür erhöhtem Ölsäuregehalt.

Carbonsäuregemische der zuvor genannten zweiten Unterklasse sind im Rahmen natürlicher Fettstoffe pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs in breitem Umfang zugänglich. Klassische Beispiele für Öle mit hohem Gehalt an Carbonsäuren des Bereichs von C<sub>16-18</sub> bzw. C<sub>18-22</sub> und gleichzeitig wenigstens etwa 45 % an wenigstens zweifach ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sind das Baumwollsaatöl, das Sojaöl, das Sonnenblumenöl und das Leinöl. Auch die bei der Zellstoffgewinnung isolierten Tallölfettsäuren fallen in diesen Bereich. Ein typisches tierisches Einsatzmaterial für die Gewinnung entsprechender Carbonsäuregemische ist Fischöl, insbesondere Heringsöl.

Für die Auswahl der im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten gesättigten Esteröle und insbesondere auch der zuletzt geschilderten Esterölgemische ist zu berücksichtigen, daß gesättigte Carbonsäureester des Bereichs C<sub>16</sub> und höherer C-Zahl vergleichsweise hochliegende Schmelzpunkte besitzen können und damit leicht rheologische Schwierigkeiten bereiten. Erfindungsgemäß kann es dementsprechend bevorzugt sein, daß in den Esterölen gesättigte Carbonsäurereste des Bereichs von C<sub>16/18</sub> und höherer C-Zahl zu nicht mehr als etwa 20 Gew.-% und insbesondere zu nicht mehr als etwa 10 Gew.-% vorliegen.

Unbedenklicher ist dagegen das Vorliegen gesättigter Carbonsäurereste des C-Zahlbereichs unterhalb C<sub>12</sub>. Hier können im Gegenteil wertvolle Mischungskomponenten für die erfindungsgemäß gewählten Ester-

Ölphasen vorliegen. Ihre Ester sind unter den praktischen Einsatzbedingungen ebenso wenig oxidationsanfällig, wie die erfindungsgemäß vorgesehenen gesättigten Hauptkomponenten des Bereichs von insbesondere C<sub>12/14</sub>. Die rheologischen Eigenschaften der niederen Fettsäureester begünstigen die erfindungsgemäße Zielsetzung, die bisher in der Praxis allein verwendeten reinen Kohlenwasserstofföle wenigstens anteilsweise, vorzugsweise überwiegend oder gar vollständig durch Esteröle bzw. Esterölfractionen zu ersetzen.

Die Alkoholreste der Ester bzw. Estergemische im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre leiten sich bevorzugt von geradkettigen und/oder verzweigt-kettigen gesättigten Alkoholen ab, wobei besondere Bedeutung Alkoholen mit wenigstens 4 C-Atomen und insbesondere Alkoholen des Bereichs bis etwa C<sub>10</sub> zukommt. Die Alkohole können dabei ebenfalls natürlichen Ursprungs sein und sind dann üblicherweise aus den entsprechenden Carbonsäuren bzw. ihren Estern durch hydrierende Reduktion gewonnen worden.

Die Erfindung ist allerdings keineswegs auf Einsatzmaterialien natürlichen Ursprungs eingeschränkt. Sowohl auf der Seite der Monoalkohole wie auf der Seite der Monocarbonsäuren können statt der Einsatzmaterialien natürlichen Ursprungs anteilsweise oder vollständig entsprechende Komponenten synthetischen Ursprungs verwendet werden. Typische Beispiele für Alkohole sind die entsprechenden Oxoalkohole (verzweigt) bzw. die nach dem Ziegler-Verfahren gewonnenen linearen Alkohole. Ebenso können insbesondere in Carbonsäuregemischen vorliegende Monocarbonsäurekomponenten aus der petrochemischen Synthese abgeleitet sein. Vorteilhaftes liegt allerdings in den Einsatzmaterialien natürlichen Ursprungs vor allem in den nachgewiesenen niederen toxikologischen Werten, der leichten Abbaubarkeit und der leichten Zugänglichkeit. Für die letztlich gewünschte Vernichtung der gebrauchten Ölspülung auf natürlichem Wege ist es von Bedeutung, daß sich Esteröle der hier beschriebenen Art sowohl auf aerobem wie auf anaerobem Weg abbauen lassen.

Ein wichtiger zusätzlicher Gesichtspunkt ist allerdings bei der Verwendung solcher Esteröle als alleiniger oder überwiegender Bestandteil in Invert-Ölschlämmen der hier betroffenen Art zu berücksichtigen. Hierbei handelt es sich um die eingangs geschilderte Schwierigkeit, daß die Carbonsäureester prinzipiell hydrolyseanfällig sind und sich dementsprechend anders verhalten müssen als die bisher eingesetzten reinen hydrolyseresistenten Kohlenwasserstofföle.

Invert-Bohrspülschlämme der hier betroffenen Art enthalten üblicherweise zusammen mit der geschlossenen Ölphase die feindisperse wäßrige Phase in Mengen von etwa 5 bis 45 Gew.-% und vorzugsweise in Mengen von etwa 5 bis 25 Gew.-%. Dem Bereich von etwa 10 bis 25 Gew.-% an disperser wäßriger Phase kann besondere Bedeutung zukommen. Diese Vorbedingung aus der Konstitution konventioneller Bohrspülungen gilt auch für die hier betroffenen Invert-Spülungen auf Esterbasis. Es leuchtet ein, daß im kontinuierlichen praktischen Betrieb Störungen des Gleichgewichts im Mehrphasensystem auftreten können, die durch eine partielle Esterverseifung bedingt sind.

Erschwert wird die Situation dadurch, daß Bohrspülungen der hier betroffenen Art in der Praxis stets eine Alkalireserve enthalten. Eine wichtige Bedeutung hat diese Alkalireserve als Korrosionsschutz gegen unerwartete Einbrüche saurer Gase, und zwar insbesondere CO<sub>2</sub> und/oder H<sub>2</sub>S. Die Korrosionsproblematik am Bohrgestänge fordert die sichere Einstellung von pH-Werten wenigstens im schwach alkalischen Bereich, beispielsweise auf pH 8,5 bis 9 und höhere Werte.

In Ölspülungen auf Basis reiner Kohlenwasserstofffraktionen als Ölphase werden in der Praxis im allgemeinen ohne Bedenken stark alkalische und dabei stark hydrophile Zusatzstoffe anorganischer oder organischer Art eingesetzt. Besondere Bedeutung kann dabei den Alkalihydroxiden und hier insbesondere dem Natriumhydroxid einerseits oder stark hydrophilen organischen Basen zukommen, wobei Diethanolamin und/oder Triethanolamin besonders übliche Zusatzmittel zum Abfangen von H<sub>2</sub>S-Verunreinigungen sind. Neben und/oder anstelle der hier genannten stark hydrophilen anorganischen und organischen Basen kommt dem Kalk (Calciumhydroxid bzw. lime) oder auch noch schwächerbasischen Metalloxiden, insbesondere dem Zinkoxid und anderen Zinkverbindungen als Alkalireserve beträchtliche Bedeutung zu. Gerade Kalk als billiges Alkalisierungsmittel wird in großem Umfange eingesetzt. Dabei werden unbedenklich vergleichsweise hohe Mengen verwendet, die beispielsweise bei 5 bis 10 lb/bbl (Kalk/Ölspülung) oder auch bei noch höheren Werten liegen.

Der Einsatz von Esterspülungen der hier beschriebenen Art fordert in der hier besprochenen Variablen gegebenenfalls eine Abkehr von der bisherigen Praxis. Natürlich muß auch hier sichergestellt sein, daß der pH-Wert der Bohrspülung im wenigstens schwach alkalischen Bereich gehalten wird und daß eine hinreichende Menge an Alkalireserve für unerwartete Einbrüche von insbesondere sauren Gasen zur Verfügung steht. Dabei wird jedoch darauf geachtet, daß durch einen solchen Alkaligehalt die Esterhydrolyse nicht in unerwünschter Weise gefördert und/oder beschleunigt wird.

So wird in der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Handelns darauf geachtet, in der Ölspülung keine wesentlichen Mengen stark hydrophiler Basen anorganischer und/oder organischer Art mitzuverwenden. Insbesondere verzichtet die Erfindung auf die Mitverwendung von Alkalihydroxiden oder stark hydrophilen Aminen von der Art des Diethanolamins und/oder des Triethanolamins. Kalk kann wirkungsvoll als Alkalireserve mitverwendet werden. Es ist dann allerdings zweckmäßig, die maximal einzusetzende Kalk-

menge mit etwa 2 lb/bbl zu beschränken, wobei es bevorzugt sein kann, mit Bohrschlammbe-  
 ladungen an Kalk zu arbeiten, die leicht darunter liegen, beispielsweise also im Bereich von etwa 1 bis 1,8 lb/bbl  
 (Kalk/Bohrspülung) liegen. Neben oder anstelle des Kalks können andere Alkalireserven bekannter Art zum  
 Einsatz kommen. Genannt seien hier insbesondere die weniger basischen Metalloxide von der Art des Zink-  
 5 oxids. Auch bei dem Einsatz solcher Säurefänger wird allerdings darauf geachtet werden, keine zu großen Men-  
 gen einzusetzen, um eine unerwünschte vorzeitige Alterung der Bohrspülung - verbunden mit einem Viskosi-  
 tätsanstieg und damit Verschlechterung der rheologischen Eigenschaften - zu verhindern. Durch die hier dis-  
 kutierte Besonderheit des erfindungsgemäßen Handelns wird das Entstehen unerwünschter Mengen an hoch  
 wirksamen O/W-Emulgatoren verhindert oder wenigstens so eingeschränkt, daß die guten rheologischen Ein-  
 10 satzwerte auch bei der thermischen Alterung im Betrieb für hinreichend lange Zeit aufrechterhalten bleiben.  
 Hier liegt gegenüber den bisher im Bereich theoretischer Überlegungen verbliebenen Empfehlungen des Stan-  
 des der Technik ein entscheidender Überschuß, der die praktische Auswertung der niedrigen toxischen Eigen-  
 schaften hier betroffener Esteröle überhaupt erst möglich macht.

Die erfindungsgemäß definierten, im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C fließ- und pumpfähigen Ester auf  
 15 Basis der gesättigten Monocarbonsäuren mit 12 bis 16 C-Atomen machen in der geschlossenen Ölphase des  
 Bohrschlammes im allgemeinen wenigstens etwa aus. Bevorzugt sind allerdings solche Ölphasen, die Ester der  
 erfindungsgemäßen Art zum stark überwiegenden Anteil enthalten und in einer ganz besonders wichtigen Aus-  
 führungsform der Erfindung praktisch aus solchen Esterölen bestehen. Als Mischungskomponenten für die  
 Abmischung mit den erfindungsgemäß definierten Esterölen eignen sich die in der parallelen EP-A1-0 374  
 20 671 beschriebenen Verbindungen. Die Erfindung umfaßt Abmischungen auch mit solchen ausgewählten an-  
 deren Esterölen.

Für die Rheologie bevorzugter Invert-Bohrspülungen im Sinne der Erfindung gelten die folgenden  
 rheologischen Daten: Plastische Viskosität (PV) im Bereich von etwa 10 bis 60 mPas, bevorzugt von etwa 15  
 bis 40 mPas, Fließgrenze (Yield Point YP) im Bereich von etwa 5 bis 40 lb/100 ft<sup>2</sup>, bevorzugt von etwa 10 bis  
 25 25 lb/100 ft<sup>2</sup> - jeweils bestimmt bei 50 °C. Für die Bestimmung dieser Parameter, für die dabei eingesetzten  
 Meßmethoden sowie für die im übrigen übliche Zusammensetzung der hier beschriebenen Invert-  
 Bohrölspülungen gelten im einzelnen die Angaben des Standes der Technik, die eingangs zitiert wurden und  
 ausführlich beispielsweise beschrieben sind in dem Handbuch "Manual Of Drilling Fluids Technology" der ei-  
 nen Anmelderin BAROID DRILLING FLUIDS, INC., dort insbesondere unter Kapitel "Mud Testing - Tools and  
 30 Techniques" sowie "Oil Mud Technology", das der interessierten Fachwelt frei zugänglich ist. Zusammenfas-  
 send kann hier zum Zwecke der Vervollständigung der Erfindungsoffenbarung das folgende gesagt werden:

Für die Praxis brauchbare Emulgatoren sind Systeme, die zur Ausbildung der geforderten W/O-Emul-  
 sionen geeignet sind. In Betracht kommen insbesondere ausgewählte oleophile Fettsäuresalze, beispielsweise  
 solche auf Basis von Amidoaminverbindungen. Beispiele hierfür werden in der bereits zitierten US-PS  
 35 4,374,737 und der dort zitierten Literatur beschrieben. Ein besonders geeigneter Emulgatortyp ist das von der  
 Anmelderin BAROID DRILLING FLUIDS, INC. unter dem Handelsnamen "EZ-mul" vertriebene Produkt. Emul-  
 gatoren der hier betroffenen Art werden im Handel als hochkonzentrierte Wirkstoffaufbereitungen vertrieben  
 und können beispielsweise in Mengen von etwa 2,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere in Mengen von etwa 3 bis 4  
 Gew.-% - jeweils bezogen auf Esterölphase - Verwendung finden.

Als fluid-loss-Additiv und damit insbesondere zur Ausbildung einer dichten Belegung der Bohrwandungen  
 mit einem weitgehend flüssigkeitsundurchlässigen Film wird in der Praxis insbesondere organophiler Lignit ein-  
 gesetzt. Geeignete Mengen liegen beispielsweise im Bereich von etwa 15 bis 20 lb/bbl oder im Bereich von  
 etwa 5 bis 7 Gew.-% - bezogen auf die Esterölphase.

In Bohrspülungen der hier betroffenen Art ist der üblicherweise eingesetzte Viskositätsbildner ein katio-  
 45 nisch modifizierter organophiler feintelliger Bentonit, der insbesondere in Mengen von etwa 8 bis 10 lb/bbl oder  
 im Bereich von etwa 2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf Esterölphase, verwendet werden kann. Das in der einschlä-  
 gigen Praxis üblicherweise eingesetzte Beschwerungsmittel zur Einstellung des erforderlichen Druckausglei-  
 ches ist Baryt, dessen Zusatzmengen den jeweils zu erwartenden Bedingungen der Bohrung angepaßt wer-  
 den. Es ist beispielsweise möglich, durch Zusatz von Baryt das spezifische Gewicht der Bohrspülung auf Werte  
 50 im Bereich bis etwa 2,5 und vorzugsweise im Bereich von etwa 1,3 bis 1,6 zu erhöhen.

Die disperse wäßrige Phase wird in Invert-Bohrspülungen der hier betroffenen Art mit löslichen Salzen be-  
 laden. Überwiegend kommt hier Calciumchlorid und/oder Kaliumchlorid zum Einsatz, wobei die Sättigung der  
 wäßrigen Phase bei Raumtemperatur mit dem löslichen Salz bevorzugt ist.

Die zuvor erwähnten Emulgatoren bzw. Emulgatorsysteme dienen gegebenenfalls auch dazu, die Ölbe-  
 55 netzbarkeit der anorganischen Beschwerungsmaterialien zu verbessern. Neben den bereits genannten Ami-  
 noamiden sind als weitere Beispiele Alkylbenzolsulfonate sowie Imidazolverbindungen zu nennen. Zusätzli-  
 che Angaben zum einschlägigen Stand der Technik finden sich in den folgenden Literaturstellen: GB 2 158 437,  
 EP 229 912 und DE 32 47 123.

Die erfindungsgemäß auf der Mitverwendung von Esterölen der geschilderten Art aufgebauten Bohrspülflüssigkeiten zeichnen sich zusätzlich zu den bereits geschilderten Vorteilen auch durch eine deutlich verbesserte Schmierfähigkeit aus. Wichtig ist das insbesondere dann, wenn bei Bohrungen beispielsweise in größeren Tiefen der Gang des Bohrgestänges und damit auch das Bohrloch Abweichungen von der Senkrechten aufweisen. Das rotierende Bohrgestänge kommt hier leicht mit der Bohrlochwand in Kontakt und gräbt sich im Betrieb in diese ein. Esteröle der erfindungsgemäß als Ölphase eingesetzten Art besitzen eine deutlich bessere Schmierwirkung als die bisher verwendeten Mineralöle. Hier liegt ein weiterer wichtiger Vorteil für das erfindungsgemäße Handeln.

#### 10 Beispiele

Als Esteröl für die Ausbildung der geschlossenen Ölphase wird in den nachfolgenden Beispielen 1 und 2 sowie den Vergleichsbeispielen 1 und 2 destillierter Laurinsäure/n-Hexyl-Ester eingesetzt. Es handelt sich hierbei um eine weißlich-gelbe Flüssigkeit mit einem Flammpunkt oberhalb 165 °C, einem Fließpunkt unterhalb - 5 °C, einer Dichte (20 °C) von 0,857 bis 0,861, einer Jodzahl und einer Säurezahl jeweils unter 1, einem Wassergehalt unterhalb 0,3 % und den folgenden Viskositätsdaten (Brookfield mPas) im Tieftemperaturbereich: - 5 °C 22,5 bis 25,5; + 2 °C 15 bis 18; + 5 °C 15 bis 18; + 10 °C ca. 15; 20 °C 12 bis 14

#### Beispiel 1

In an sich bekannter Weise wird aus den nachfolgend aufgeführten Komponenten eine W/O-Invert-Bohrspülung zusammengestellt, und dann werden am ungealterten und am gealterten Material die Viskositätskennwerte wie folgt bestimmt:

Messung der Viskosität bei 50 °C in einem Fann-35-Viskosimeter der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.. Es werden in an sich bekannter Weise bestimmt die Plastische Viskosität (PV), die Fließgrenze (YP) sowie die Gelstärke (lb/100 ft<sup>2</sup>) nach 10 sec. und 10 min.

Die Messungen werden sowohl am ungealterten Material wie an dem gealterten Material durchgeführt, wobei die Alterung durch Behandlung für den Zeitraum von 16 h bei 125 °C im Autoklaven - im sogenannten Roller-Oven - erfolgt.

Die folgende Zusammensetzung der Bohrspülung wird gewählt:

|        |  |
|--------|--|
| 230 ml | Esteröl  |
| 26 ml  | Wasser   |
| 6 g    | organophiler Bentonit (GELTONE der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.) |
| 6 g    | organophiler Lignit (DURATONE der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)  |
| 1 g    | Kalk   |
| 6 g    | W/O-Emulgator (EZ-MUL der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)          |
| 346 g  | Baryt  |
| 9,2 g  | CaCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O                               |

In dieser Rezeptur entsprechen etwa 1,35 g Kalk dem Grenzwert von 2 lb/bbl.

Die am ungealterten und am gealterten Material bestimmten Kennzahlen wie zuvor angegeben, sind in der nachfolgenden tabellarischen Zusammenfassung aufgeführt.

|    | ungealtertes<br>Material            | gealtertes<br>Material |
|----|-------------------------------------|------------------------|
| 5  |                                     |                        |
|    | Plastische Viskosität (PV)          | 28                     |
|    |                                     | 28                     |
| 10 | Fließgrenze (YP)                    | 11                     |
|    |                                     | 14                     |
|    | Gelstärke (lb/100 ft <sup>2</sup> ) |                        |
|    | 10 sec.                             | 5                      |
|    |                                     | 6                      |
| 15 | 10 min.                             | 7                      |
|    |                                     | 8                      |

#### Vergleichsbeispiel 1

Die Invert-Bohrspülung des Beispiels 1 wird in gleichen Mengenanteilen zusammengestellt. Jetzt wird jedoch der Kalkgehalt auf die dreifache Menge (3 g) erhöht.

Die am ungealterten und am gealterten Material bestimmten Kennzahlen sind in der nachfolgenden Zusammenfassung zusammengestellt:

|    | ungealtertes<br>Material            | gealtertes<br>Material |
|----|-------------------------------------|------------------------|
| 25 |                                     |                        |
| 30 | Plastische Viskosität (PV)          | 31                     |
|    |                                     | 72                     |
|    | Fließgrenze (YP)                    | 8                      |
|    |                                     | 59                     |
|    | Gelstärke (lb/100 ft <sup>2</sup> ) |                        |
| 35 | 10 sec.                             | 5                      |
|    |                                     | 13                     |
|    | 10 min.                             | 7                      |
|    |                                     | 74                     |

#### Beispiel 2

Es wird mit dem gleichen Esteröl eine besonders hoch beschwerte Invert-Bohrspülung gemäß der folgenden Rezeptur zusammengestellt:

184 ml Esteröl

10 ml Wasser

2 g organophiler Bentonit (GELTONE der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)

20 g organophiler Lignit (DURATONE der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)

1 g Kalk

10 g W/O-Emulgator (EZ-MUL der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)

568 g Baryt

4,8 g CaCl<sub>2</sub> x 2 H<sub>2</sub>O

Wie in Beispiel 1 werden die Materialkennzahlen am ungealterten und am gealterten Material bestimmt. Die ermittelten Werte sind in der nachfolgenden tabellarischen Zusammenfassung zusammengestellt:

|  | ungealtertes<br>Material | gealtertes<br>Material |
|--|--------------------------|------------------------|
| 5 Plastische Viskosität (PV)           | 20                       | 81                     |
| Fließgrenze (YP)                       | 12                       | 16                     |
| 10 Gelstärke (lb/100 ft <sup>2</sup> ) |                          |                        |
| 10 sec.                                | 8                        | 8                      |
| 15 10 min.                             | 10                       | 11                     |

In dieser Rezeptur entsprechen etwa 1,04 g Kalk dem Grenzwert von 2 lb/bbl.

#### 20 Vergleichsbeispiel 2

Die hoch beschwerte Rezeptur des Beispiels 2 wird erneut zusammengestellt. Jetzt wird jedoch der Kalkgehalt auf das Doppelte (2 g) angehoben.

Erneut werden die Kenndaten am ungealterten und gealterten Material bestimmt. Sie sind in der nachfolgenden Zusammenstellung aufgeführt:

|                                     | ungealtertes<br>Material | gealtertes<br>Material |
|-------------------------------------|--------------------------|------------------------|
| 30 Plastische Viskosität (PV)       | 78                       | 73                     |
| 35 Fließgrenze (YP)                 | 37                       | 59                     |
| Gelstärke (lb/100 ft <sup>2</sup> ) |                          |                        |
| 40 10 sec.                          | 12                       | 18                     |
| 10 min.                             | 16                       | 27                     |

45 In den nachfolgenden Beispielen 3 und 4 wird als Esteröl für die Ausbildung der geschlossenen Ölphase ein Estergemisch aus im wesentlichen gesättigten Fettsäuren auf Basis Palmkern und 2-Ethylhexanol eingesetzt, das zum weitaus überwiegenden Teil auf C<sub>12/14</sub>-Fettsäuren zurückgeht und der folgenden Spezifikation entspricht:

- 50 C<sub>8</sub>: 3,5 bis 4,5 Gew.-%
- C<sub>10</sub>: 3,5 bis 4,5 Gew.-%
- C<sub>12</sub>: 65 bis 70 Gew.-%
- C<sub>14</sub>: 20 bis 24 Gew.-%
- C<sub>16</sub>: ca. 2 Gew.-%
- C<sub>18</sub>: 0,3 bis 1 Gew.-%

55 Das Estergemisch liegt als hellgelbe Flüssigkeit mit einem Flammpunkt oberhalb 165 °C, einem Fließpunkt unterhalb - 10 °C, einer Dichte (20 °C) von 0,86 und einer Säurezahl unterhalb 0,3 vor. Im Tieftemperaturbereich zeigt das Estergemisch die nachfolgenden Viskositätsdaten (Brookfield mPas):

- 5 °C 20 bis 22; 0 °C 16 bis 18; + 5 °C 13 bis 15; + 10 °C ca. 11; 20 °C 7 bis 9

**Beispiel 3**

Wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben, wird aus den nachfolgend aufgeführten Komponenten eine W/O-Invert-Bohrspülung zusammengestellt und dann am ungealterten und am gealterten Material die Viskositätskennwerte bestimmt.

Dabei wird die folgende Zusammensetzung der Bohrspülung gewählt:

|        |   |
|--------|---|
| 230 ml | Esteröl   |
| 6 g    | Emulgator 1 (INVERMUL NT der einen Anmelderin (Baroid)) |
| 26 g   | Wasser  |
| 6 g    | organophiler Bentonit (GELTONE)                         |
| 12 g   | organophiler Lignit (DURATONE)                          |
| 1,5 g  | Kalk  |
| 6 g    | Emulgator 2 (EZ-MUL)                                    |
| 346 g  | Baryt   |
| 9,2 g  | $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$             |

Die am ungealterten und am gealterten Material bestimmten Kennzahlen sind in der nachfolgenden tabellarischen Zusammenfassung aufgeführt.

|  | ungealtertes<br>Material | gealtertes<br>Material |
|--|--------------------------|------------------------|
| Plastische Viskosität (PV)                 | 37                       | 30                     |
| Fließgrenze (YP)                           | 16                       | 14                     |
| Gelstärke ( $\text{lb}/100 \text{ ft}^2$ ) |                          |                        |
| 10 sec.                                    | 7                        | 5                      |
| 10 min.                                    | 10                       | 9                      |

**Beispiel 4**

Eine 40 % Wasser enthaltende W/O-Invert-Bohrspülung wird unter Einsatz des zuletzt beschriebenen Esteröls gemäß der folgenden Rezeptur zusammengestellt:

|        |   |
|--------|---|
| 350 ml | Esteröl                                     |
| 20 g   | Emulgator (EZ-MUL)                          |
| 8 g    | organophiler Lignit (DURATONE)              |
| 4 g    | Kalk  |
| 6 g    | organophiler Bentonit (GELTONE)             |
| 234 ml | Wasser                                      |
| 99 g   | $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ |
| 150 g  | Baryt                                       |

Die am ungealterten und am gealterten Material bestimmten Kennzahlen zur Plastischen Viskosität und zur Fließgrenze sind die folgenden:

|                            | ungealtertes<br>Material | gealtertes<br>Material |
|----------------------------|--------------------------|------------------------|
| Plastische Viskosität (PV) | 33                       | 32                     |
| Fließgrenze (YP)           | 77                       | 56                     |

# **Patentansprüche**

- 6 1. Verwendung ausgewählter im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C fließ- und pumpfähiger Ester aus monofunktionellen Alkoholen mit 2 bis 12, insbesondere 4 bis 12 C-Atomen und aliphatisch gesättigten Monocarbonsäuren mit 12 bis 16 C-Atomen als Ölphase oder wenigstens überwiegender Anteil der Ölphase von Invert-Bohrspülschlämmen, die für eine umweltschonende off-shore-Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase eine disperse wäßrige Phase zusammen mit Emulgatoren, Beschwerungsmitteln, fluid-loss-Additiven, Viskositätsbildnern und gewünschtenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen enthalten.
- 10 2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Esteröle verwendet werden, die zu wenigstens etwa 60 Gew.-% - bezogen auf Carbonsäuregemisch - Ester aliphatischer C<sub>12-14</sub>-Monocarbonsäuren sind und gewünschtenfalls zum Rest auf Ester kürzerkettiger aliphatischer und/oder längerkettiger, dann insbesondere 1-und/oder mehrfach olefinisch ungesättigter Monocarbonsäuren zurückgehen.
- 15 3. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Esteröle in alkalisch gestellten Bohrspülungen mit einer Alkalireserve verwendet werden, wobei als Alkalireserve bevorzugt Kalk und/oder Metalloxide von der Art des Zinkoxids vorliegen.
- 20 4. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Esteröle in Bohrspülungen verwendet werden, die Kalk als Alkalireserve in einer Menge von nicht mehr als etwa 2 lb/bbl (Kalk/Bohrspülung) enthalten.
- 25 5. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Ölphase von Bohrschlämmen Ester eingesetzt werden, die im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität im Bereich nicht oberhalb 50 mPas, vorzugsweise nicht oberhalb 40 mPas und insbesondere von höchstens etwa 30 mPas besitzen.
- 30 6. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die im Bohrschlamm eingesetzten Ester Erstarrungswerte (Fließ- und Stockpunkt) unterhalb - 10 °C, vorzugsweise unterhalb - 15 °C und dabei Flammpunkte oberhalb 100 °C, vorzugsweise oberhalb 150 °C aufweisen.
- 35 7. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die im Ester bzw. Estergemisch vorliegenden Carbonsäuren wenigstens überwiegend geradkettig und dabei bevorzugt pflanzlichen Ursprungs sind und sich insbesondere von entsprechenden Triglyceriden wie Kokosöl, Palmkernöl und/oder Babassuöl ableiten.
- 40 8. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Ester in Bohrspülungen zum Einsatz kommen, die im Invert-Bohrspülschlamm zusammen mit der geschlossenen Ölphase auf Esterbasis die fein-disperse wäßrige Phase in Mengen von etwa 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von etwa 5 bis 25 Gew.-% enthalten.
- 45 9. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Alkoholreste der eingesetzten Ester von geradkettigen und/oder verzweigten gesättigten Alkoholen mit vorzugsweise 4 bis 10 C-Atomen ableiten.
- 50 10. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß auch die Alkoholkomponenten der eingesetzten Esteröle pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs und durch reduktive Hydrierung entsprechender Carbonsäureester gewonnen worden sind.
- 55 11. Mineralölfreie Invert-Bohrspülungen, die für die off-shore-Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase auf Basis Esteröle eine disperse wäßrige Phase zusammen mit Emulgatoren, Verdickern, Beschwerungsmitteln, fluid-loss-Additiven und gewünschtenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase zum wenigstens überwiegenden Anteil aus Estern monofunktioneller Alkohole mit 2 bis 12 C-Atomen und aliphatisch gesättigten Monocarbonsäuren mit 12 bis 16 C-Atomen gebildet ist, wobei diese Ester der Ölphase im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität nicht oberhalb 50 mPas aufweisen.



12. Bohrspülung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Invert-Bohrspülung leicht alkalisch gestellt ist und dabei eine Alkalireserve enthält, wobei jedoch bevorzugt auf den Einsatz starker hydrophiler Basen wie Kalihydroxid oder stark hydrophiler Amine wie Diethanolamin verzichtet wird.
- 5 13. Bohrspülungen nach Ansprüchen 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalireserve Kalk und/oder Metalloxide von der Art des Zinkoxids vorliegen, wobei Kalkmengen im Bereich bis etwa 2 lb/bbl (Kalk/Bohrspülung) bevorzugt sind.
14. Bohrspülungen nach Ansprüchen 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Plastische Viskosität (PV) im Bereich von etwa 10 bis 60 mPas und eine Fließgrenze (Yield Point YP) im Bereich von etwa 5  
10 bis 40 lb/100 ft<sup>2</sup> - jeweils bestimmt bei 50 °C - aufweisen.
15. Bohrspülungen nach Ansprüchen 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der disperse Wasseranteil etwa 5 bis 45 Gew. -%, bevorzugt etwa 5 bis 25 Gew. -% ausmacht und insbesondere Salze von der Art CaCl<sub>2</sub>  
15 und/oder KCl gelöst enthält.

### Claims

- 20 1. Use of selected esters which are flowable and pumpable within the temperature range of from 0 °C to 5 °C of monofunctional alcohols having from 2 to 12, and in particular from 4 to 12, carbon atoms and aliphatically saturated monocarboxylic acids having from 12 to 16 carbon atoms as the oil phase or at least as a predominant part of the oil phase, of invert drilling muds suitable for an environmentally acceptable exploitation of off-shore natural oil and/or natural gas deposits, which drilling fluids contain, in a continuous  
25 oil phase, a dispersed aqueous phase together with emulsifiers, weighting agents, fluid-loss additives, viscosity improvers and optionally other common additives.
2. An embodiment according to claim 1, characterized in that ester oils are used of which at least about 60% by weight - based on the carboxylic acid mixture - are esters of aliphatic C<sub>12-14</sub>-monocarboxylic acids, the  
30 reminder being derived, if so desired, from esters of aliphatic monocarboxylic acids having shorter chains and/or from carboxylic acids having longer chains which then especially are mono- and/or polyolefinically unsaturated.
3. An embodiment according to claims 1 and 2, characterized in that ester oils are used in alkalized drilling fluids containing an alkali reserve, lime and/or metal oxides of the zinc oxide being preferred to be present  
35 as the alkali reserve.
4. An embodiment according to claims 1 to 3, characterized in that the esters are used in drilling fluids which contain lime as an alkali reserve in an amount of not more than about 2 lb/bbl (lime/drilling fluid).
- 40 5. An embodiment according to claims 1 to 4, characterized in that esters are used in the oil phase of the drilling muds which esters have a Brookfield (RVT) viscosity in the temperature range of from 0 °C to 5 °C of not more than 50 mPa·s, and preferably of not more than 40 mPa·s and especially of at most about 30 mPa·s.
- 45 6. An embodiment according to claims 1 to 5, characterized in that the esters used in the drilling mud have solidification values (pour point and setting point) of below -10 °C, and preferably of below -15 °C, and at the same time exhibit flash points above 100 °C, and preferably above 150 °C.
7. An embodiment according to claims 1 to 6, characterized in that the carboxylic acids present in the ester  
50 or ester mixture are predominantly straight-chain and preferably are of vegetable origin and in particular are derived from corresponding triglycerides such as coconut oil, palm kernel oil and/or babassu oil.
8. An embodiment according to claims 1 to 7, characterized in that the esters are employed in drilling fluids which, in the invert drilling mud, contain the finely disperse aqueous phase in amounts of from about 5 to 45% by weight, and preferably from about 5 to 25% by weight, together with the continuous ester-based  
55 oil phase.
9. An embodiment according to claims 1 to 8, characterized in that the alcohol moieties of the esters em-

ployed are derived from straight-chain and/or branched-chain saturated alcohols having preferably from 4 to 10 carbon atoms.

- 5 10. An embodiment according to claims 1 to 9, characterized in that also the alcohol components of the ester oils used are of vegetable and/or animal origin and have been obtained by reductive hydrogenation of the corresponding carboxylic acid esters.
- 10 11. Mineral oil-free invert drilling fluids which are suitable for the off-shore development of natural oil and/or natural gas sources and, in a continuous phase based on ester oils, contain a disperse aqueous phase together with emulsifiers, thickeners, weighting agents, fluid-loss additives, and if desired further common additives, characterized in that the oil phase consists of at least a predominant proportion of esters of monofunctional alcohols having from 2 to 12 carbon atoms and aliphatically saturated monocarboxylic acids having from 12 to 16 carbon atoms, said esters of the oil phase having a Brookfield (RVT) viscosity of not higher than 50 mPa·s in the temperature range of from 0 °C to 5 °C.
- 15 12. A drilling fluid according to claim 11, characterized in that the invert drilling fluid has been mildly alkalinized and, thus, contains an alkali reserve, whereas it is preferred not to use strongly hydrophilic bases such as alkali metal hydroxide or strongly hydrophilic amines such as diethanolamine.
- 20 13. Drilling fluids according to claims 11 and 12, characterized in that there are present lime and/or metal oxides of the zinc oxide type as alkali reserve, lime quantities within the range up to about 2 lb/bbl (lime/drilling fluid) being preferred.
- 25 14. Drilling fluids according to claims 11 to 13, characterized in that they have a plastic viscosity (PV) within the range of from about 10 to 60 mPa·s and a yield point (YP) within the range of from about 5 to 40 lb/100 ft<sup>2</sup> - each determined at 50 °C.
- 30 15. Drilling fluids according to claims 11 to 14, characterized in that the disperse water proportion comprises about from 5 to 45% by weight, and preferably about from 10 to 25% by weight and, more particularly, contains dissolved salts of the kind of CaCl<sub>2</sub> and/or KCl.

## Revendications

- 35 1. Utilisation d'esters sélectionnés, fluides, et aptes au pompage dans la plage de températures allant de 0 à 5°C à base d'alcools monofonctionnels ayant de 2 à 12, en particulier de 4 à 12 atomes de carbone, et d'acides monocarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 12 à 16 atomes de carbone, en tant que phase huileuse ou au moins fraction prépondérante, de la phase huileuse de boues d'injection de forage inversé qui conviennent pour la mise en exploitation off-shore qui ménage l'environnement, de gisements de pétrole ou de gaz naturel et qui contiennent dans une phase huileuse fermée une phase aqueuse dispersée ensemble avec des agents émulsionnants, des agents de lestage, des additifs de "perte de liquide", des agents formateurs de viscosité et si désiré d'autres substances additionnelles usuelles.
- 40 2. Mode d'exécution selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise des huiles d'esters qui sont pour au moins environ 60 % en poids - rapporté au mélange d'acide carboxylique - des esters d'acide monocarboxylique aliphatique en C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub> et si désiré restituent au reste d'ester d'acides monocarboxyliques aliphatiques à chaîne courte et/ou à longue chaîne, puis en particulier d'acides insaturés en particulier une ou plusieurs fois oléfiniques.
- 50 3. Mode d'exécution selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les huiles d'esters sont utilisées dans des injections de forage, placées en milieu alcalin avec une réserve d'alcali, pour lesquelles comme réserve d'alcali, la chaux et/ou des oxydes métalliques du type de l'oxyde de zinc, de préférence, sont présents.
- 55 4. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les huiles d'esters sont utilisées dans des injections de forage qui renferment de la chaux comme réserve d'alcali en quantité qui n'est pas supérieure à environ 2 lb/bbl (chaux/injection de forage).
5. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que dans la phase huileuse des boues

de forage, on met en oeuvre des esters qui possèdent dans la plage de températures de 0 à 5°C une viscosité Brookfield (RVT) qui ne dépasse pas 50 mPa.s, de préférence qui n'est pas au-dessus de 40 mPa.s et de préférence au maximum environ de 30 mPa.s.

- 5    6. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les esters mis en oeuvre dans les boues de forage, possèdent des valeurs de solidification (point d'écoulement et point de durcissement) en-dessous de -10°C, de préférence en-dessous de -15°C et pour cela des points d'inflammation au-dessus de 100°C, de préférence au-dessus de 150°C.
- 10   7. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les acides carboxyliques présents dans l'ester ou le mélange d'esters sont, au moins d'une manière prépondérante, à chaîne droite et pour cela d'une manière préférée d'origine végétale, et dérivent en particulier des triglycérides correspondants comme l'huile de coco, l'huile de noyau de palme et/ou de l'huile de Babassou.
- 15   8. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les esters entrent en action dans les injections de forage qui renferment dans la boue d'injection de forage inversé ensemble avec la phase huileuse fermée, à base d'ester, la phase aqueuse finement dispersée en quantité allant environ de 5 à 45 % en poids, de préférence en quantité allant de 5 % environ à 25 % en poids.
- 20   9. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les restes alcool des esters mis en oeuvre dérivent d'alcools à chaîne droite et/ou ramifiée, saturés, ayant de préférence de 4 à 10 atomes de carbone.
- 25   10. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les composants alcooliques des huiles d'ester mises en oeuvre d'origine végétale et/ou animale et sont produits par hydrogénation réductrice des esters d'acide carboxylique correspondant.
- 30   11. Injections de forage inversé, dépourvues d'huile minérale, qui conviennent pour la mise en exploitation off-shore de gisements de pétrole ou de gaz naturel et qui contiennent dans une phase huileuse à base d'huiles d'ester une phase aqueuse dispersée ensemble avec des agents émulsionnants, des agents épaississants, des agents de lest, des additifs pour "pertes de liquide" et si désiré d'autres substances additionnelles habituelles, caractérisées en ce que la phase huileuse est formée d'au moins une fraction prépondérante d'alcools monofonctionnels ayant de 2 à 12 atomes de carbone et d'acides monocarboxyliques saturés aliphatiques ayant de 12 à 16 atomes de carbone, pour lesquels ces esters de la phase huileuse possèdent dans la plage de températures de 0 à 5°C une viscosité Brookfield (RVT) qui n'est pas au-dessus de 50 mPa.s.
- 35   12. Injection de forage selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'injection de forage inversé est ajustée légèrement alcaline et pour cela renferme une réserve d'alcali pour laquelle cependant de préférence on renonce à la mise en oeuvre de bases fortes hydrophiles comme un hydroxyde alcalin ou d'amines fortes hydrophiles comme la diéthanolamine.
- 40   13. Injection de forage selon les revendications 11 et 12, caractérisées en ce que comme réserve d'alcali, la chaux et/ou des oxydes métalliques du type de l'oxyde de zinc sont présents, pour lesquels des quantités de chaux dans la plage allant jusqu'à environ 2 lb/bbl (chaux/injection de forage) sont préférées.
- 45   14. Injections de forage selon les revendications 11 à 13, caractérisées en ce qu'elles présentent une viscosité plastique (PV) dans la plage environ de 10 à 60 mPa.s et une limite d'écoulement [limite de résistance (YP)] dans la plage environ de 5 à 40 lb/100 ft<sup>2</sup> (4.788 x10<sup>3</sup>Pa) respectivement déterminée à 50°C.
- 50   15. Injections de forage selon les revendications 11 à 14, caractérisées en ce que la fraction d'eau dispersée représente environ 5 à 45 % en poids, de préférence environ 5 à 25 % en poids et en particulier renferme des sels du type CaCl<sub>2</sub> et/ou KCl, dissouts.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DRILLING FLUIDS AND MUDS  
CONTAINING SELECTED ESTER OILS

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

This invention relates to new drilling fluids based on ester oils and to invert drilling muds based thereon which combine high ecological compatibility with good stability and performance properties.

2. Statement of Related Art

It is known that liquid drilling fluids for sinking bores in rock and bringing up the rock cuttings are slightly thickened, water-based, or oil-based fluid systems. Oil-based systems are being increasingly used in practice, particularly in offshore drilling or in the penetration of water-sensitive layers.

Oil-based drilling fluids are generally used in the form of so-called invert emulsion muds which consist of a three-phase system, namely: oil, water and finely divided solids. Such emulsions are of the w/o emulsion type, i.e. the aqueous phase is present in the continuous oil phase in heterogeneous fine dispersion. There are a whole range of additives, including in particular emulsifiers and emulsifier systems, weighting agents, fluid loss additives, alkali reserves, viscosity regulators and the like, for stabilizing the system as a whole and for establishing the desired performance properties. Full particulars can be found, for example, in the Article by P. A. Boyd et al entitled "New Base Oil Used in Low-Toxicity Oil Muds" in Journal of Petroleum Technology, 1985, 137 to 142 and in the Article by R.B. Bennet entitled "New Drilling Fluid Technology - Mineral Oil Mud" in Journal of Petroleum Technology, 1984, 975 to 981 and the literature cited therein.

Oil-based drilling fluids were originally made from

diesel oil fractions containing aromatic constituents. For the purposes of detoxification and reducing the ecological problems thus created, it was then proposed to use hydrocarbon fractions substantially free from aromatic compounds - now also known as "nonpolluting oils" - as the continuous oil phase, cf. the literature cited above. Although certain advances were achieved in this way through elimination of the aromatic compounds, a further reduction in the environmental problems caused by drilling fluids of the above type seems to be urgently required. This applies in particular to the sinking of offshore wells for the development of oil and gas sources because the marine ecosystem is particularly sensitive to the introduction of toxic and non-readily degradable substances.

The relevant technology has for some time recognized the significance of ester-based oil phases for solving these problems. Thus, U.S. Patents 4,374,737 and 4,481,121 describe oil-based drilling fluids in which nonpolluting oils are said to be used. Non-aromatic mineral oil fractions and vegetable oils of the peanut oil, soybean oil, linseed oil, corn oil and rice oil type, and even oils of animal origin, such as whale oil, are mentioned alongside one another as nonpolluting oils of equivalent rank. The ester oils of vegetable and animal origin mentioned here are all triglycerides of natural fatty acids which are known to be environmentally safe and which, ecologically, are distinctly superior to hydrocarbon fractions, even where they have been de-aromatized.

Interestingly, however, not one of the Examples in the U.S. patents cited above mentions the use of such natural ester oils in invert emulsion drilling muds. Mineral oil fractions are used throughout as the continuous oil phase.

In its general descriptive part, U.S. 4,481,121 mentions not only triglycerides, but also a commercial product "Arizona 208" of the Arizona Chemical Company, Wayne, N.J., which is a purified isooctyl-monoalcohol ester of high-purity tall oil fatty acids. An ester of a

monofunctional alcohol and monofunctional carboxylic acids, mentioned for the first time here, is described as equivalent to triglycerides of natural origin and/or de-aromaticized hydrocarbon fractions.

5           The cited U.S. patent does not contain any reproducible Examples relating to the use of such an ester of monofunctional components.

#### Description of the Invention

10           Other than in the operating examples, or where otherwise indicated, all numbers expressing quantities of ingredients or reaction conditions used herein are to be understood as modified in all instances by the term "about".

15           The investigations on which the present invention is based have shown that the use of readily degradable oils of vegetable and/or animal origin, which was considered in the prior art, is not feasible for practical reasons. The rheologic properties of such oil phases cannot be  
20           controlled for the wide temperature range required in practice of 0 to 5°C on the one hand up to 250°C and higher on the other hand.

          The teaching of the present invention is based on the observation that it is in fact possible to produce oil-based invert drilling fluids of the above type based on  
25           ester oils of high environmental compatibility which correspond in their storage and in-use behavior to the best of the hitherto known oil-based drilling fluids, but have the additional advantage of increased environmental  
30           compatibility. Two key observations in this regard dominate the teaching according to the invention:

          The triglycerides accumulating in the form of natural oils are not suitable for the production of mineral-oil-free oil-based invert drilling fluids, whereas the esters  
35           of monofunctional carboxylic acids with monofunctional alcohols derived from those oils or fats are suitable for the production of such drilling fluids. The second key obser-

vation is that ester oils of the present type do not in fact show the same in-use behavior as the mineral oil fractions used hitherto based purely on hydrocarbons. In practical application, the ester oils of monofunctional components of the invention undergo partial hydrolysis, resulting in the formation of free fatty acids. These free fatty acids react in turn with the alkaline constituents always present in invert drilling fluids, for example with the alkali reserve used to prevent corrosion, to form the corresponding salts. However, salts of highly hydrophilic bases and the acids having chain lengths of up to about  $C_{24}$ , more especially the relatively long-chain acids in the range from about  $C_{16}$  to  $C_{22}$ , commonly encountered in fats and oils of natural origin are known to be compounds having comparatively high HLB values which lead in particular to the formation and stabilization of o/w emulsions. Use is made of this to a very considerable extent in the field of detergents and cleaning preparations. However, the formation of undesirably large quantities of such o/w emulsifier systems must interfere with the w/o emulsions required for solving the problem addressed by the invention and, hence, lead to problems. The teaching of the present invention as described in the following shows how invert drilling fluids based on ester oils can be effectively used in practice despite these difficulties inherent in the system.

In a first embodiment, therefore, the present invention relates to the use of selected esters - flowable and pumpable at temperatures in the range of from 0 to 5°C - of monofunctional  $C_{2-12}$ , more especially  $C_4-C_{12}$  alcohols (alkanols) and saturated aliphatic  $C_{12-16}$  monocarboxylic acids or mixtures thereof with at most equal quantities of other monocarboxylic acids as the oil phase or at least a substantial part of the oil phase of invert drilling muds which contain in a continuous oil phase a disperse aqueous phase together with emulsifiers, weighting agents, fluid loss additives and, if desired, other standard additives



such as gellants.

5 In another embodiment, the invention relates to mineral-oil-free invert drilling muds which are suitable for the offshore development of oil and gas sources and, in a continuous oil phase based on ester oils, contain a dis-  
perse aqueous phase together with emulsifiers, weighting agents, fluid loss additives and, if desired, other stand-  
ard additives, wherein the oil phase consists at least  
10 substantially of esters of monofunctional  $C_{2-12}$  alcohols and saturated aliphatic  $C_{12-16}$  monocarboxylic acids. According to one preferred element of the invention, the ester oils of the continuous oil phase have a Brookfield (RVT) viscosity of no more than 50 mPa.s at a temperature in the range from 0 to 5°C.

15 In one particularly preferred embodiment of the two embodiments of the invention as described above, at least the predominant part, i.e. at least 50%, preferably at least 60%, of the ester oils used is based on saturated aliphatic  $C_{12}-C_{14}$  monocarboxylic acids.

20 In one important embodiment, the ester oil contains only saturated aliphatic monocarboxylic acids of the broader  $C_{12-16}$  range mentioned, but more especially of the  $C_{12-14}$  range. However, the invention is by no means confined to this. It can be of advantage to use esters of other  
25 carboxylic acids in at most substantially the same quantity as the above esters, but preferably in smaller quantities. Where other esters are present, esters of relatively short-chain aliphatic monocarboxylic acids and/or esters of relatively long-chain carboxylic acids can be present.  
30 However, in cases where esters of relatively long-chain carboxylic acids are used, it is preferred at least partly to use corresponding mono- and/or polyolefinically unsaturated, relatively long-chain carboxylic acid derivatives. In this embodiment, suitable mixture  
35 components are, especially, mono- and/or polyolefinically unsaturated  $C_{16-24}$  and more especially  $C_{18-22}$  monocarboxylic acid esters.

In another important and preferred embodiment of the invention which is discussed in more detail hereinafter, significant quantities of strong hydrophilic bases, such as alkali metal hydroxides and/or diethanolamine, are not used in the invert drilling mud where the ester oils defined herein are present.

It is known that state-of-the-art invert drilling muds incorporating a continuous oil phase always contain an alkali reserve, particularly for protection against intrushes of  $\text{CO}_2$  and/or  $\text{H}_2\text{S}$  into the drilling mud and hence for protecting metal parts of the drill pipe against corrosion. A useful alkali (alkaline) reserve in the context of the teaching of the invention comprises the addition of lime (calcium hydroxide) or the co-use of more weakly basic metal oxides, for example of the zinc oxide type and/or other zinc compounds. Further particulars of these elements of the teaching of the invention are given hereinafter. The ester oils selected in accordance with the invention which are intended to form the entire continuous oil phase of the invert drilling muds or at least the predominant part thereof are discussed first in the following.

The ester oils used in accordance with the invention of monofunctional alcohols and selected monocarboxylic acids can be derived from either branched or branched hydrocarbon chains. Preferred are the esters of straight-chain acids. Saturated  $\text{C}_{12-16}$  and more especially  $\text{C}_{12-14}$  monocarboxylic acids and monofunctional alcohols having the C chain lengths defined in accordance with the invention can form ester oils which show adequate rheologic properties, even down to temperatures in the range of from 0 to 5°C, and in particular are flowable and pumpable in that temperature range. In the context of the invention, preferred esters for the oil phase of drilling muds are saturated compounds which have a Brookfield (RVT) viscosity at a temperature of 0 to 5°C of no more than 50 mPa.s and preferably of no more than 40 mPa.s. By selecting suitable

components for the ester-forming reaction, it is possible to adjust the viscosity at temperatures in the above-mentioned range to values of at most 30 mPa.s, for example in the range of from 10 to 20 mPa.s. It is clear that this affords important advantages for offshore drilling where the surrounding water can have very low temperatures.

In a preferred embodiment, the ester oils used in accordance with the invention based on selected individual components or on ester mixtures have solidification values (pour point and setting point) below  $-10^{\circ}\text{C}$  and more especially below  $-15^{\circ}\text{C}$ . Despite this high mobility at low temperatures, the molecular size of the ester oil in accordance with the invention ensures that the flash points of the ester oils are sufficiently high, being at least  $80^{\circ}\text{C}$ , but generally exceeding a temperature limit of about  $100^{\circ}\text{C}$ . Ester oils having flash points above  $150-160^{\circ}\text{C}$  are preferred. It is possible to produce ester oils of the described type which have flash points of  $185^{\circ}\text{C}$  or higher.

In another important embodiment, the ester oils of the range required in accordance with the invention for the saturated  $\text{C}_{12-16}$  monocarboxylic acids are derived from materials of predominantly vegetable origin. Carboxylic acids or carboxylic acid mixtures predominantly containing saturated monocarboxylic acids within the stated range can be obtained, for example, from renewable triglycerides, such as coconut oil, palm kernel oil and/or babassu oil. Fatty acid mixtures of this origin normally contain a limited quantity of lower fatty acids ( $\text{C}_{6-10}$ ) of generally at most about 15%. Their content of  $\text{C}_{12-14}$  acids is by far predominant, generally making up at least 50% and normally 60% or more of the carboxylic acid mixture. The small remainder consists of higher fatty acids, with unsaturated components playing a considerable role. Accordingly, carboxylic acid mixtures of this type, by virtue of their natural structure, readily lead to materials having satisfactory rheologic properties.

In one embodiment of the invention, suitable mixture

components likewise of natural origin are, in particular, monofunctional ester oils of the type described in co-pending application Serial No. , filed of even date herewith, (D 8523 "The Use of Selected Ester Oils in Drilling Fluids and Muds"). In the context of the teaching of the present invention, however, these mixture components are preferably used in small quantities (at most about 49%, based on the ester oil mixture). To complete the disclosure of the invention, this class of possible mixture components is briefly discussed in the following. Further particulars can be found in the above co-pending application, which is incorporated herein by reference.

These possible mixture components are esters of monofunctional  $C_{2-12}$  alcohols and mono- and/or polyolefinically unsaturated  $C_{16-24}$  monocarboxylic acids. In this case, too, the carboxylic acids can be derived from unbranched or branched hydrocarbon chains, particular significance again being attributed the straight-chain acids. Esters of the higher chain lengths in question here are flowable and pumpable down to temperatures of 0 to 5°C, providing an adequate level of olefinically unsaturated ester constituents is guaranteed. In the preferred embodiment of the invention, therefore, esters of this type, of which more than 70% by weight and preferably more than 80% by weight are derived from olefinically unsaturated  $C_{16-24}$  carboxylic acids are used. Important natural starting materials are carboxylic acid mixtures which contain at least 90% by weight olefinically unsaturated carboxylic acids in the above C range. The unsaturated carboxylic acids may be mono- and/or polyolefinically unsaturated. Where carboxylic acids or carboxylic acid mixtures of natural origin are used, the double ethylenic double bond in particular and, to a lesser extent, even a triple ethylenic double bond per carboxylic acid molecule provides benefits in addition to a single ethylenic double bond in the molecule.

These esters of unsaturated, relatively long-chain

monocarboxylic acids used as a mixture component with the esters of the present invention preferably have solidification values (pour point and setting point) below -10°C and more especially below -15°C. By virtue of the size of their molecule, these mixture components also have flash points in the desired range, i.e. at least above 80°C, preferably above 100°C and more especially above 160°C. In the preferred embodiment, mixture components of this type have Brookfield (RVT) viscosities at 0 to 5°C of no more than 55 mPa.s and preferably of at most 45 mPa.s.

Among these highly unsaturated mixture components, there are two sub-classes of particular importance.

The first of these sub-classes is based on unsaturated C<sub>16-24</sub> monocarboxylic acids of which no more than about 35% by weight are diolefinically and, optionally, polyolefinically unsaturated. In their case, therefore, the content of polyunsaturated carboxylic acid residues in the ester oil is comparatively limited. Within this sub-class, however, it is preferred that at least about 60% by weight of the carboxylic acid residues are monoolefinically unsaturated.

In contrast to the first sub-class described above, the second sub-class of ester oils of practical significance is derived from C<sub>16-24</sub> monocarboxylic acid mixtures of which more than 45% by weight and preferably more than 55% by weight are derived from diolefinically and/or polyolefinically unsaturated acids within the C range mentioned.

The most important monoethylenically unsaturated carboxylic acids within the range in question here are hexadecenoic acid [palmitoleic acid (C<sub>16</sub>), oleic acid (C<sub>18</sub>), the related ricinoleic acid (C<sub>18</sub>) and erucic acid (C<sub>22</sub>)]. The most important di-unsaturated carboxylic acid within the range in question here is linoleic acid (C<sub>18</sub>) while the most important triethylenically unsaturated carboxylic acid is linolenic acid (C<sub>18</sub>).

Selected individuals of the ester type formed from an unsaturated monocarboxylic acid and a monoalcohol may be used as mixture component. One example of such esters are

the esters of oleic acid, for example of the oleic acid isobutyl ester type. So far as the rheology of the system is concerned and/or for reasons of availability, it is frequently desirable to use acid mixtures.

5 Vegetable oils of natural origin, of which the hydrolysis or transesterification gives mixtures of carboxylic acids or carboxylic acid esters of the first sub-class mentioned above are, for example palm oil, peanut oil, castor oil and, in particular, rapeseed oil. Suitable  
10 rapeseed oils are both traditional types of high erucic acid content and also the more modern types of reduced erucic acid content and increased oleic acid content.

Carboxylic acid mixtures of the second sub-class mentioned above are also widely available from natural fats  
15 of vegetable and/or animal origin. Classic examples of oils which have a high content of  $C_{16-18}$  or  $C_{16-22}$  carboxylic acids and which, at the same time, contain at least about 45% of at least diethylenically unsaturated carboxylic acids are cottonseed oil, soybean oil, sunflower oil and  
20 linseed oil. The tall oil acids isolated during the recovery of cellulose also fall within this range. A typical example of an animal starting material for the production of corresponding carboxylic acid mixtures is fish oil, particularly herring oil.

25 Another factor to be taken into consideration in the choice of the saturated ester oils used in accordance with the invention, particularly the mixtures of ester oils with the unsaturated ester oils described above, is that saturated carboxylic acid esters containing 16 and more C  
30 atoms can have comparatively high boiling points and hence readily give rise to rheologic difficulties. According to the invention, therefore, saturated carboxylic acids containing 16-18 or more C atoms preferably make up no more than about 20% by weight and, in particular, no more than  
35 about 10% by weight of the ester oils of the invention.

By contrast, the presence of saturated carboxylic acids containing less than 12 carbon atoms is more accept-

able. On the contrary, they can be valuable mixture components for the ester oil phases selected in accordance with the invention. Their esters are as invulnerable to oxidation under practical in-use conditions as the saturated principal ester components of the invention, particularly in the C<sub>12-14</sub> range. The rheologic properties of the lower fatty acid esters promote the objective of the invention, namely to replace the pure hydrocarbon oils hitherto solely used in practice at least partly, preferably predominantly or even completely by ester oils or ester oil fractions.

The alcohol radicals of the esters or ester mixtures of the invention are preferably derived from straight-chain and/or branched-chain saturated alcohols, preferably alcohols containing at least 4 C atoms and, more preferably to alcohols containing up to about 10 C atoms. The alcohols can also be of natural origin, in which case they have normally been obtained from the corresponding carboxylic acids or their esters by hydrogenating reduction.

However, the invention is by no means limited to starting materials of natural origin. Both on the monoalcohol side and on the monocarboxylic acid side, the starting materials of natural origin can be partly or completely replaced by corresponding components of synthetic origin. Typical examples of alcohols are the corresponding oxo alcohols (branched alcohols) and the linear alcohols obtained by the Ziegler process. Similarly, monocarboxylic acid components present in particular in carboxylic acid mixtures can be derived from petrochemical synthesis. However, the advantages of starting materials of natural origin lie in particular in their proven lower toxicologic values, their ready degradability and their ready accessibility. The natural destruction of the used oil mud ultimately required presupposes that ester oils of the type described herein be both aerobically and anaerobically degradable.

however, another important aspect of using ester oils of the present invention as sole or predominant constituents in invert oil muds has to be taken into consideration. This concerns the difficulty mentioned at the beginning that, in principle, the carboxylic acid esters are vulnerable to hydrolysis and, accordingly, behave differently from the pure hydrolysis-stable hydrocarbon oils hitherto used.

Invert drilling muds of the present type contain the finely disperse aqueous phase, normally together with the continuous oil phase, in quantities of from 5 to 45% by weight and preferably in quantities of from 5 to 25% by weight. Preferred is the range of 10 to 25% by weight of disperse aqueous phase. This precondition from the constitution of conventional drilling muds also applies to the ester-based invert drilling muds of the present invention. It is clear that, in continuous practical operation, disturbances of the equilibrium can occur in the multiphase system as a result of partial ester hydrolysis.

The situation is complicated by the fact that, in practice, drilling muds of the present type always contain an alkali reserve. This alkali reserve is particularly important in affording protection against corrosion caused by unexpected intrushes of acidic gases, particularly  $\text{CO}_2$  and/or  $\text{H}_2\text{S}$ . The danger of corrosion to the drill pipe requires the safe establishment of pH values at least in the mildly alkaline range, for example in the range of from pH 8.5 to 9 and higher.

In oil muds based on pure hydrocarbon fractions as the oil phase, strongly alkaline and, at the same time, highly hydrophilic inorganic or organic additives are generally used in practice without any difficulty. The alkali metal hydroxides and, in particular, sodium hydroxide as well as highly hydrophilic organic bases, e.g. diethanolamine and/or triethanolamine are particularly typical additives for binding impurities of  $\text{H}_2\text{S}$ . In addition to and/or instead of the above highly hydrophilic inorganic and



organic bases, lime or even more weakly basic metal oxides, especially zinc oxide and other zinc compounds, are particularly important as the alkali reserve. Lime in particular is widely used as an inexpensive alkalizing agent. It may safely be used in comparatively high quantities of, for example, from 5 to 10 lb/bbl (lime/oil mud) or even higher.

The use of ester-based oil muds of the present invention requires a departure from standard practice so far as these variables are concerned. It is of course necessary in the present case, too, to ensure that the pH value of the drilling mud is kept at least in the mildly alkaline range and that a sufficient quantity of an alkaline reserve is available for unexpected intrushes of, in particular, acidic gases. At the same time, however, the ester hydrolysis should not be undesirably promoted and/or accelerated by such an alkaline content.

Thus, in the preferred embodiment of the invention, no significant quantities of highly hydrophilic, inorganic and/or organic bases are used in the oil mud. In particular, the invention does not use alkali metal hydroxides or highly hydrophilic amines of the diethanolamine and/or triethanolamine type. Lime can be effectively used as the alkali reserve. In that case, however, it is best to limit the maximum quantity of lime used in the drilling mud to around 2 lb/bbl or slightly lower, for example to between 1 and 1.8 lb/bbl (lime/drilling mud). In addition to or instead of lime, it is also possible to use other known alkaline reserves, including in particular the less basic metal oxides of the zinc oxide type. However, even where acid-binding agents such as these are used, it is important not to use excessive amounts to prevent unwanted premature ageing of the drilling mud accompanied by an increase in viscosity and hence a deterioration in the rheologic properties. The particular aspect of the teaching according to the invention prevents or at least limits the formation of unwanted quantities of highly active o/w

emulsifiers to such an extent that the favorable rheologic properties are maintained for long periods in operation, even in the event of thermal ageing. In relation to the recommendations of the prior art which have hitherto remained in the realm of theoretical considerations, this represents a significant advance in the art which actually enables the low toxic properties of ester oils of the present type to be utilized in practice for the first time.

The esters based on saturated  $C_{12-16}$  monocarboxylic acids defined in accordance with the invention, which flow and can be pumped at temperatures in the range from 0 to 5°C, generally make up at least about half the continuous oil phase of the drilling mud. However, preferred oil phases are those in which esters of the type according to the invention are very much predominantly present. In one particularly important embodiment of the invention, the oil phase consists almost entirely of such ester oils. As discussed above, components suitable for mixing with the ester oils defined in accordance with the invention are the ester compounds described in the above co-pending application (D 8523). The invention also encompasses mixtures with such other selected ester oils.

The following rheologic data apply to the rheology of preferred invert drilling muds according to the invention: plastic viscosity (PV) in the range of from 10 to 60 mPa.s and preferably in the range of from 15 to 40 mPa.s, yield point (YP) in the range of from 5 to 40 lb/100 ft<sup>2</sup> and preferably in the range of from 10 to 25 lb/100 ft<sup>2</sup>, as measured at 50°C. Full information on the determination of these parameters, on the measurement techniques used and on the otherwise standard composition of the invert oil muds described herein can be found in the prior art cited above and, for example, in "Manual of Drilling Fluids Technology" published by BAROID DRILLING FLUIDS, INC., cf. in particular the Chapter entitled "Mud Testing - Tools and Techniques" and "Oil Mud Technology", which is freely available to interested experts. In the interests of

fullness of disclosure, the following descriptions of other components of the drilling muds of the invention are given.

Emulsifiers suitable for use in practice are systems which are capable of forming the required w/o emulsions. Selected oleophilic fatty acid salts, for example those based on amidoamine compounds, are particularly suitable, examples being described in the previously cited U.S. 4,374,737 and the literature cited therein. One particularly suitable type of emulsifier is the product marketed under the name of "EZ-MUL<sup>™</sup>" by BAROID DRILLING FLUIDS, INC., of Aberdeen, Scotland. Emulsifiers of this type are marketed in the form of concentrates and can be used, for example, in quantities of from 2.5 to 5% by weight and more especially in quantities of from 3 to 4% by weight, based in each case on the ester oil phase.

In practice, organophilic lignite is used as a fluid-loss additive and, hence, for forming an impervious coating in the form of a substantially water-impermeable film over the walls of the well. Suitable quantities are, for example, in the range of from 15 to 20 lb/bbl or in the range of from 5 to 7% by weight, based on the ester oil phase.

In drilling muds of the present type, the thickener normally used to create viscosity is a cationically modified, finely divided organophilic bentonite which can be used in quantities of from 8 to 10 lb/bbl or in the range of from 2 to 4% by weight, based on the ester oil phase.

The weighting agent normally used in practice to establish the necessary pressure equalization is baryta which is added in quantities adapted to the particular conditions to be expected in the well. For example, it is possible by addition of baryta to increase the specific gravity of the drilling mud to values of up to 2.5 and preferably in the range of from 1.3 to 1.6.

In invert drilling muds of the present type, the disperse aqueous phase is charged with soluble salts,

generally calcium chloride and/or potassium chloride, the aqueous phase preferably being saturated with the soluble salt at room temperature.

5 The emulsifiers or emulsifier systems discussed above can also be used to improve the oil wettability of the inorganic weighting materials. In addition to the amino-amides already mentioned, alkyl benzenesulfonates and imidazole compounds are as further examples. Additional information on the relevant prior art can be found in the following literature references: GB 2,158,437, EP 229 912  
10 and DE 32 47 123.

One important application for the new drilling fluids and muds is in offshore drilling for the development of oil and/or gas sources. The drilling fluids and muds of the invention have high ecological compatibility. The use of  
15 the new drilling fluids and muds is of particular importance in, but is not limited, to, the offshore sector. The new drilling fluids and muds can also be used quite generally for land-supported drilling, including for example geothermal drilling, water drilling, geoscientific  
20 drilling and mine drilling. In this case, too, the ester-based drilling fluids selected in accordance with the invention basically simplify ecotoxic problems to a considerable extent.

25 In addition to the above advantages, the drilling fluids based in accordance with the invention on the use or co-use of ester oils of the described type are also distinguished by distinctly improved lubricity. This is particularly important when the path of the drill pipe and hence the well deviate from the vertical during drilling,  
30 for example at considerable depths. In such cases, the rotating drill pipe readily comes into contact with the well wall and embeds itself therein. Ester oils in accordance with the invention have a distinctly better lubricating effect than the mineral oils hitherto used,  
35 which is an important advantage of the teaching of the invention.

The invention will be illustrated but not limited by the following examples.

#### EXAMPLES

5           In Examples 1 and 2 below and the Comparison Examples, distilled lauric acid/n-hexyl ester is used as the ester oil for forming the continuous oil phase. It is a whitish-yellow liquid with a flash point above 165°C, a pour point below -5°C, a density (20°C) of from 0.857 to 0.861, an iodine value and an acid value both below 1, a water content below 0.3% and the following viscosity data (Brookfield mPa.s): 22.5 to 25.5 at -5°C; 15 to 18 at +2°C; 15 to 18 at +5°C; approx. 15 at +10°C; 12 to 14 at 20°C.

#### 15           EXAMPLE 1

A water in oil invert drilling mud was prepared in known manner from the components listed below, after which the viscosity data of the material before and after ageing were determined as follows:

20           Measurement of viscosity at 50°C in an NL Baroid Fann 35 viscosimeter. Plastic viscosity (PV), yield point (YP) and gel strength (lb/100 ft<sup>2</sup>) after 10 secs. and 10 mins. were determined in known manner.

25           The measurements were carried out both before and after ageing of the material, ageing being obtained by treatment in an autoclave - in a so-called roller over - for 16 h at 125°C.

The following composition was selected for the drilling mud:

30           230   ml ester oil  
            26    ml water  
            6    g organophilic bentonite (GELTONE<sup>™</sup>II, a product of BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)  
35           6    g organophilic lignite (DURATONE<sup>™</sup>, a product of BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)  
            1    g lime  
40           6    g water in oil emulsifier (EZ-MUL<sup>™</sup>, a product of BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)

46 g barite  
9.2 g  $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$

In this formulation, approximately 1.35 g lime correspond to the limit of 2 lb/bbl.

The characteristic data determined on the material before and after ageing as described above are shown in the following Table:

|  | Unaged material | Aged material |
|--|-----------------|---------------|
| Plastic viscosity (PV)                 | 28              | 28            |
| Yield point (YP)                       | 11              | 14            |
| Gel strength (lb/100 ft <sup>2</sup> ) |                 |               |
| 10 seconds                             | 5               | 6             |
| 10 minutes                             | 7               | 8             |

#### COMPARISON EXAMPLE 1

The invert drilling mud of Example 1 was prepared using the same quantities except that, on this occasion, the quantity of lime was increased three times (3 g).

The characteristic data determined before and after ageing of the material are shown in the following Table:

|  | Unaged material | Aged material |
|--|-----------------|---------------|
| Plastic viscosity (PV)                 | 31              | 72            |
| Yield point (YP)                       | 8               | 59            |
| Gel strength (lb/100 ft <sup>2</sup> ) |                 |               |
| 10 seconds                             | 5               | 13            |
| 10 minutes                             | 7               | 74            |

#### EXAMPLE 2

A particularly heavily weighted invert drilling mud

was prepared in accordance with the following formulation:

184 ml ester oil  
10 ml water  
2 g organophilic bentonite (GELTONE<sup>™</sup> II, a  
product of BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)  
20 g organophilic lignite (DURATONE<sup>™</sup>, a product  
of BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)  
1 g lime  
10 g water in oil emulsifier (EZ-MUL<sup>™</sup>, a product  
of BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)  
568 g barite  
4.8 g CaCl<sub>2</sub> x 2 H<sub>2</sub>O

The characteristic data of the material were  
determined before and after ageing as in Example 1. The  
values obtained are shown in the following Table:

|  | Unaged<br>material | Aged<br>material |
|--|--------------------|------------------|
| Plastic viscosity (PV)                 | 20                 | 81               |
| Yield point (YP)                       | 12                 | 16               |
| Gel strength (lb/100 ft <sup>2</sup> ) |                    |                  |
| 10 seconds                             | 8                  | 8                |
| 10 minutes                             | 10                 | 11               |

In this Example, approximately 1.04 g lime correspond  
to the limit of 2 lb/bbl.

#### COMPARISON EXAMPLE 2

The heavily weighted formulation of Example 2 was  
repeated, except that the lime content was doubled (2 g).

The characteristic data of the material before and  
after ageing were again determined and are shown in the  
following Table:

|  | Unaged<br>material | Aged<br>material |
|--|--------------------|------------------|
|--|--------------------|------------------|

|    |  |    |    |
|----|--|----|----|
|    | Plastic viscosity (PV)                 | 78 | 73 |
| 5  | Yield point (YP)                       | 37 | 59 |
|    | Gel strength (lb/100 ft <sup>2</sup> ) |    |    |
|    | 10 seconds                             | 12 | 18 |
| 10 | 10 minutes                             | 16 | 27 |

The ester oil used to form the continuous oil phase in Examples 3 and 4 below is an ester mixture of substantially saturated fatty acids based on palm kernel oil and 2-ethyl hexanol, of which by far the predominant part is made up of C<sub>12-14</sub> fatty acids and which corresponds to the following composition:

|    |                   |                       |
|----|-------------------|-----------------------|
|    | C <sub>8</sub> :  | 3.5 to 4.5% by weight |
|    | C <sub>10</sub> : | 3.5 to 4.5% by weight |
|    | C <sub>12</sub> : | 65 to 70% by weight   |
| 20 | C <sub>14</sub> : | 20 to 24% by weight   |
|    | C <sub>16</sub> : | Approx. 2% by weight  |
|    | C <sub>18</sub> : | 0.3 to 1% by weight   |

The ester mixture is present in the form of a light yellow liquid with a flash point above 165°C, a pour point below -10°C, a density (20°C) of 0.86 and an acid value below 0.3. In the low-temperature range, the ester mixture shows the following viscosity data (Brookfield, Mass.): -5°C 20 to 22; 0°C 16 to 17; +5°C 13 to 15; +10°C approx. 11; 20°C 7 to 9.

### EXAMPLE 3

As in the preceding Examples, a w/o invert drilling mud was prepared from the following components. The viscosity data of the material were determined before and after ageing.

The following composition was selected for the drilling mud:

|    |     |  |
|----|-----|--|
|    | 230 | ml ester oil   |
| 40 | 6   | g emulsifier 1 (INVERMUL <sup>TM</sup> NT, a product of NL Baroid of Aberdeen, Scotland) |



26 g water  
 6 g organophilic bentonite (GELTONE<sup>tm</sup>)  
 12 g organophilic lignite (DURATONE<sup>tm</sup>)  
 1.5 g lime  
 6 g emulsifier 2 (EZ-MUL<sup>tm</sup>)  
 346 g barite  
 9.2 g CaCl<sub>2</sub> X 2H<sub>2</sub>O

The characteristic data determined on the material before and after ageing are shown in the following table:

|  | Unaged material | Aged material |
|--|-----------------|---------------|
| Plastic viscosity (PV)                 | 37              | 30            |
| Yield point (YP)                       | 16              | 14            |
| Gel strength (lb/100 ft <sup>2</sup> ) |                 |               |
| 10 seconds                             | 7               | 5             |
| 10 minutes                             | 10              | 9             |

#### EXAMPLE 4

A 40% water-containing w/o invert drilling mud having the following composition was prepared using the ester oil of Example 3.

350 ml ester oil  
 20 g emulsifier (EZ-MUL<sup>tm</sup>)  
 8 g organophilic lignite (DURATONE<sup>tm</sup>)  
 4 g lime  
 6 g organophilic bentonite (GELTONE<sup>tm</sup>)  
 234 ml water  
 99 g CaCl<sub>2</sub> X 2H<sub>2</sub>O  
 150 g barite

The material showed the following plastic viscosity and yield point values before and after ageing:

|  | Unaged material | Aged material |
|--|-----------------|---------------|
|--|-----------------|---------------|

Plastic viscosity (PV)  
Yield point (YP)

77

32  
56

### CLAIMS

1. An invert emulsion drilling mud free of mineral oil comprising
  - A. a continuous oil phase composed predominantly of at least one monocarboxylic acid ester of a  $C_2$ - $C_{12}$  monofunctional alkanol wherein the monocarboxylic acid contains from 12 to 16 carbon atoms and is aliphatically saturated,
  - B. a disperse aqueous phase,
  - C. at least one emulsifier,
  - D. at least one weighting agent,
  - E. at least one fluid loss additive, and
  - F. a mild alkaline reserve.
2. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein the mild alkaline reserve in F is at least one of a metal oxide or lime wherein the quantity of lime does not exceed about 2 lb/bbl of drilling mud.
3. The invert emulsion mud of Claim 2 wherein the metal oxide is zinc oxide.
4. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein the disperse aqueous phase B contains at least one of  $CaCl_2$  or  $KCl$  as a dissolved salt.
5. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein from about 5 to about 45% by weight of component B is present therein.
6. The invert emulsion mud of Claim 5 wherein from about 5 to about 25% by weight of component B is present therein.
7. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein component A has a Brookfield (RVT) viscosity at 0 to 5°C of no more than about 50 mPa.s.
8. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein the invert emulsion has a plastic viscosity (PV) in the range of from about 10 to about 60 mPa.s and a yield point (YP) in the range of from about 5 to about 40 lb/100 ft<sup>2</sup>, as measured at 50°C.
9. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein the at

- at least one monocarboxylic acid ester of component A has a pour point and setting point below about  $-10^{\circ}\text{C}$ , and a flash point above about  $100^{\circ}\text{C}$ .
10. The invert emulsion mud of Claim 9 wherein said pour point and setting point is below about  $-15^{\circ}\text{C}$ , and the flash point is above about  $160^{\circ}\text{C}$ .
  11. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein in the at least one monocarboxylic acid ester of component A the monocarboxylic acid is linear.
  12. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein in the at least one monocarboxylic acid ester of component A the alcohol moiety contains from 4 to 10 carbon atoms and is saturated, straight chain or branched.
  13. The invert emulsion mud of Claim 1 wherein in the at least one monocarboxylic acid ester of component A at least about 60% by weight thereof are esters of saturated aliphatic  $\text{C}_{12-14}$  monocarboxylic acids.
  14. The invert emulsion mud of Claim 11 wherein the at least one monocarboxylic acid ester is obtained from coconut oil, palm kernel oil, or babassu oil.
  15. A drilling fluid free of mineral oil for use in an invert drilling mud comprising
    - A. a continuous oil phase composed predominantly of at least one monocarboxylic acid ester of a  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$  monofunctional alkanol wherein the monocarboxylic acid contains from 12 to 16 carbon atoms, and is aliphatically saturated, and
    - B. a disperse aqueous phase.
  16. In the development of sources of oil and gas by drilling, the improvement comprising the use therein of the invert emulsion mud of Claim 1.
  17. In the development of sources of oil and gas by drilling, the improvement comprising the use therein of the invert emulsion mud of Claim 2.
  18. In the development of sources of oil and gas by drilling, the improvement comprising the use therein of the invert emulsion mud of Claim 4.

19. In the development of sources of oil and gas by drilling, the improvement comprising the use therein of the invert emulsion mud of Claim 8.
20. In the development of sources of oil and gas by drilling, the improvement comprising the use therein of the invert emulsion mud of Claim 11.
21. In the development of sources of oil and gas by drilling, the improvement comprising the use therein of the invert emulsion mud of Claim 13.

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

Invert emulsion muds for drilling of gas and oil, which are environmentally safe, and which contain:

- A. a continuous oil phase composed predominantly of at least one monocarboxylic acid ester of a  $C_{2}C_{12}$  monofunctional alkanol wherein the monocarboxylic acid contains from 12 to 16 carbon atoms and is aliphatically saturated,
- B. a disperse aqueous phase,
- C. at least one emulsifier,
- D. at least one weighting agent,
- E. at least one fluid loss additive, and
- F. a mild alkaline reserve.

Henkel Corporation  
300 Brookside Avenue  
Ambler, Pa. 19002

HEM/jf

1:18 A\D8524.SP  
1:C\wp50\specs\D8524.sp

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)